

291 865

291 865

PATENTE DE INVENCION

P.D. File 5300-796.

Memoria Descriptiva

20 SEP. 1951



sobre:

"Procedimiento de síntesis de compuestos fluorados".

Solicitante:

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

Este invento se refiere a la preparación de hexafluoroacetona y de perclorofluoroacetona, especialmente pentafluoromonocloroacetona, y mezclas de las mismas.

5. Se conocen procedimientos para la obtención

20 SEP 1944 865

- de estos compuestos. Se ha propuesto preparar hexafluoroacetona por la reacción de acetona y fluor elemental, pero son evidentes los riesgos derivados del empleo del fluor elemental. Las reacciones en fase líquida, que implican el empleo de fluoruro de hidrógeno anhidro y de fluoruro de antimonio penta-valente, por ejemplo, la fluoración de hexacloroacetona, para obtener perclorofluoroacetonas, son conocidas. Aunque estas reacciones tienen éxito comercial, los procedimientos en fase líquida, en los que se utilizan haluros de antimonio, tienen inconvenientes reconocidos, entre los cuales figuran la corrosividad de los haluros de antimonio, las dificultades derivadas del empleo de reacciones en fase líquida, a diferencia del procedimiento con catalizador sólido y la volatilidad relativamente elevada de los haluros de antimonio que da por resultado la obstrucción de las tuberías de gas. Son conocidos los procedimientos de preparación de las perclorofluoroacetonas con catalizador sólido y en fase completamente gaseosa, pero aunque resultan notablemente eficaces para la síntesis de perclorofluoroacetonas que contengan 4 átomos de fluor o menos, no suministran una proporción apreciable de pentafluorocloroacetona y hexafluoroacetona. Además, los gases salientes de la zona de reacción, pueden contener como subproducto el cloruro de hidrógeno y el fluoruro de hidrógeno sin reaccionar y, por tanto, en instalaciones a gran escala, se presentan dificultades funcionales en la separación y recuperación del
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



fluoruro de hidrógeno y del cloruro de hidrógeno.

- Este invento se relaciona con el suministro de un procedimiento en fase completamente gaseosa mediante catalizador sólido para obtener la perfluoro- y todas las perclorofluoroacetonas, por procedimientos libres de los inconvenientes antes citados.
- 5.

- Se ha observado que algunos catalizadores de trióxido dicrómico (Cr_2O_3), cuando se utilizan en determinadas condiciones de reacción "desdoblan" las perclorofluoroacetonas en otras perclorofluoroacetonas, y hexafluoroacetona.
- 10.

- Consiguientemente este invento comprende un procedimiento para la obtención de hexafluoroacetona, o una perfluorocloroacetona, o una mezcla de ambas, partiendo de una perfluorocloroacetona de menor contenido de fluor, que comprende el poner en contacto, en la fase de vapor, por lo menos una acetona perhalogenada que contenga de 2 a 5 átomos de fluor y no más halógenos, salvo el cloro y el fluor a una temperatura elevada de hasta $500^{\circ}C$, con un catalizador de trióxido dicrómico obtenido precipitando óxido hidratado de una solución de sal de cromo trivalente y calentando luego de 300 a $400^{\circ}C$, durante no menos de una hora.
- 15.
- 20.
- 25.

- Es importante que los materiales orgánicos de partida no contengan hidrógeno. Si los compuestos perhalogenados no se emplean, no solamente dejan de obtenerse en grado apreciable los productos deseados sino que además se forman, por descom-
- 30.



291865

posición de los materiales de partida, numerosos subproductos indeseados, tales como forgeno, monóxido de carbono, derivados halogenados de metano y breas resinosas.

5. Cuando los productos deseados son, especialmente hexafluoroacetona y pentafluorocloroacetona, los materiales de partida preferidos son las acetona perhalogenadas que contengan de 2 a 4 - especialmente 3 ó 4 - átomos de fluor. Además de las perclorofluoroacetona -
10. del material de alimentación re-circulado, el origen comercial importante mas adecuado para utilizar como material de partida, es la tetrafluorodichloroacetona, simétrica, Los materiales de partida generalmente apropiados, incluyen:
15. difluorotetracloroacetona-simétrica- $\text{CFCl}_2\text{COCFCI}_2$ - punto de ebullición 118-122°C.
difluorotetracloroacetona-asimétrica- $\text{CF}_2\text{ClCOCCL}_3$ - punto de ebullición alrededor de 120°C.
trifluorotricloroacetona - $\text{CCl}_2\text{FCOCClF}_2$ - punto de ebullición alrededor de 84°C.
20. trifluorotricloroacetona-asimétrica- $\text{CF}_3\text{COCCL}_3$ - punto de ebullición alrededor de 84°C.
tetrafluorodichloroacetona-simétrica- $\text{CClF}_2\text{COCCLF}_2$ - punto de ebullición alrededor de 44°C.
25. tetrafluorodichloroacetona-asimétrica- $\text{CF}_3\text{COCCL}_2\text{F}$ - punto de ebullición alrededor de 44°C.
pentafluoromonocloroacetona- $\text{CF}_3\text{COCCLF}_2$ - punto de ebullición 7-11°C.
30. y cualquier mezcla de dos o mas de los mismos. Corrientemente se prefiere introducir en la zona de reacción -

20 SEP



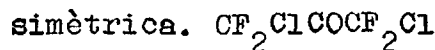
291865

5. perhaloacetonas no reaccionadas y recirculadas y especialmente productos fluorados, junto con tetrafluorodichloroacetona, simétrica, nueva, por ejemplo mezclas que contengan de 25 a 75 % en peso de la tetrafluorodichloroacetona, siendo el resto material de recirculación.

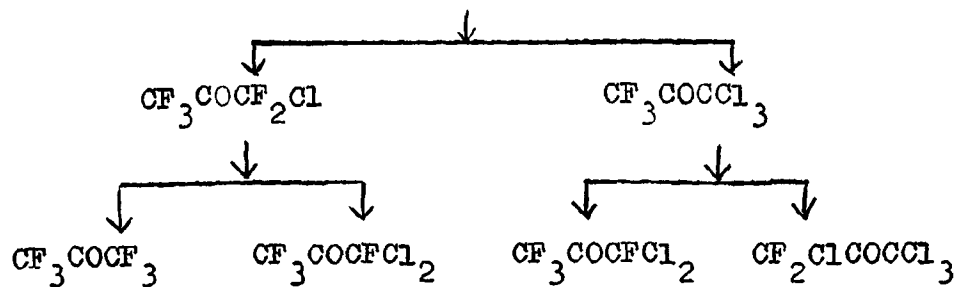
El procedimiento de este invento puede representarse por la reacción



Más generalmente el procedimiento implica el desdoblamiento de dos moléculas de una perclorofluoroacetona dada, para conseguir, en cada etapa, una molécula de cada una de las otras dos acetonas, una de las otras dos acetonas, una de ellas con un átomo de fluor más que la perclorofluoroacetona de partida, mientras que la otra contiene uno menos. Las ecuaciones siguientes representan, esquemáticamente, el desdoblamiento gradual de la tetrafluorodichloroacetona, simétrica, en el transcurso del cual se forma hexafluoroacetona y compuestos de menor proporción de fluor, hasta la difluorotetracloroacetona:



25.





291365

- Anàlogamente, se comprenderà que las difluorotetracloroacetonas pueden desdoblarse en monofluoropentacloroacetona y trifluorotricloroacetonas; 1,1,1-difluorocloro-3,3,3-fluorodicloraacetona acetonas;
5. en difluorotetracloroacetonas y tetrafluorodicloraacetonas; tetrafluorodicloraacetona asimètrica, en trifluorotricloroacetonas, y pentafluoromonocloroacetona. Los productos del desdoblamiento consiste en, principalmente, en general, en mäs del 65 al 75 % de
10. los isòmeros asimètricos, cuando es posible cualquier otro isomero.

- Al preparar los catalizadores de desdoblamiento de este invento, el oxido cromico hidratado, puede precipitarse añadiendo a la soluciòn de sal de
15. cromo una base tal como hidròxido sòdico o potàsico, pero los catalizadores preferidos son los derivados de òxidos cròmicos hidratados, precipitados por medio de amoniaco, por ejemplo amoniaco gaseoso, o hidròxido amònico acuoso. Un mètodo satisfactorio para
20. preparar este òxido hidratado consiste en añadir soluciòn acuosa de amoniaco a una soluciòn acuosa de una sal trivalente de cromo, con preferencia el nitrato, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, hasta que la soluciòn es aproximadamente neutra con un pH de 7. La soluciòn resul-
25. tante puede erguirse durante unos minutos, y filtrarse en caliente. El precipitado de òxido cròmico hidratado, recuperado por filtraciòn, puede lavarse en caliente para arrastrar por lavado el nitrato amònico y cualesquiera otras impurezas solubles en agua,
30. y transformarse luego en el catalizador de este in-

20 SEP 1963

- 7 -



91805

- vento, por tratamiento tèrmico a temperaturas no superiores a unos 400°C con preferencia despuès de un secado preliminar realizado de cualquier modo apropiado tal como por calefacciòn en vacìo o en una corriente de gas inerte, o calentando en cualquier equipo dotado de facilidades para el escape de vapor. En uno de los mètodos mejores, el òxido cròmico hidratado se seca a una temperatura de 100 a 200°C aproximadamente para eliminar la mayor parte del agua combinada, y el
5. òxido parcialmente hidratado se granula a continuaciòn para las mallas 4 a 20 (aberturas 4,7 a 0,8 mm), o se granula por Ejemplo en pedazos de unos 3 mm. de diàmetro y 10 mm de longitud. El material graduado se somete luego a tratamiento tèrmico durante un periodo apropiado de tiempo a una temperatura de 300-400°C. aproximadamente.
- 10.
- 15.

- En todas las modalidades de este invento y en especial cuando el òxido cròmico se ha precipitado por amoniaco, se prefiere someter dicho òxido cròmico al tratamiento tèrmico en una càmara adecuada de calefacciòn ventilada, o sea, en una atmòsfera constituida por vapor de agua y, opcionalmente, un gas inerte, durante dos horas como mìnimo y en especial durante un periodo de 2 a 4 horas y mäs prolongado, hasta que los gases salientes del aparato de tratamiento tèrmico no contengan agua. Este tratamiento tèrmico, ademäs de llevar a cabo un grado deshidrataciòn desusadamente elevado, comunica al material catalìtico las propiedades a que pueden atribuirse sus caracterìsticas de desdoblamiento.
- 20.
- 25.
- 30.



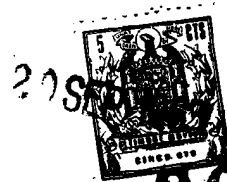
- Aunque no se prefiere los catalizadores de trióxido dicrómico pueden utilizarse en forma sostenida o depositada, o sea sostenidos sobre material refractario inerte tal como sílice, alúmina fundida -
5. (Alundum) en pedazos pequeños, o fluoruro de calcio o de magnesio. En catalizador en forma depositada, - puede prepararse empapando alúmina fundida de mallas 4-8 (aberturas 4,7 a 2,4 mm.) en forma de pedacitos, de una solución saturada de nitrato crómico, filtrando,
10. secando y tratando térmicamente a 300-400°C como antes. Como variante, un catalizador depositado, puede prepararse o precipitando hidróxido crómico y un material refractario tal como fluoruro de calcio o de magnesio y, después de la filtración, sometiendo
15. el precipitado al secado y al tratamiento térmico como se ha dicho. Al preparar catalizadores sostenidos los reactivos pueden usarse en proporciones tales, - que los materiales catalíticos contengan de 1 a 60 %, con preferencia de 2 a 45 %, en peso, de Cr_2O_3 .
20. Con preferencia, sin embargo, los catalizadores se utilizan en estado no depositado, o sea en forma granular o de pequeños pedazos. Los catalizadores preparados como antes se ha dicho, por precipitación con amoníaco seguida por tratamiento térmico a
25. 300-400°C, son prácticamente amorfos y tienen un tamaño de cristalitas determinado por difracción de - rayos X. Otra característica de estos catalizadores no depositados, es su extensión superficial relativamente elevada, que en general es, como mínimo, de 5
30. m²/g, y corrientemente, superior a 50 m²/g, determi-

20 SEP 1965
291865

nada por el método normal de absorción de nitrógeno, descrito por Emmet y Brunauer, J.A. Chemical Soc. - Vol. 56,35 (1.934), utilizando el método de cálculo de Harkins y Jura, J.A. Chemical Soc. Vol. 66, 1366 (1,944).

- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
- Para llevar a cabo la reacción, puede emplearse cualquier cámara o tubo reactor adecuado, provisto de medios para la introducción graduada de reactivos, y contruidos de material inerte, a condición de que la zona de reacción sea de longitud y su superficie transversal suficientes para arrojar la cantidad de catalizador necesaria para conseguir una zona apropiada de contactos con el gas, y al mismo tiempo proporcional espacio libre suficiente para el paso de la mezcla gaseosa a una velocidad económica de circulación. Pueden usarse materiales tales como el níquel, grafito, Inconel y otros materiales resistentes al fluoruro de hidrógeno. El tubo reactor puede calentarse exteriormente por ejemplo por caloríferos de resistencia eléctrica automáticamente comprobados.

- 25.
 - 30.
- En general, el procedimiento a que este invento se refiere puede aplicarse introduciendo una carga constituida por el material de partida vaporizado, en una zona de reacción que contenga el catalizador, y calentando dicho material en la zona mencionada, a las temperaturas antes citadas, durante un tiempo suficiente para desdoblarse una cantidad apreciable de material de partida, retirar los productos gaseosos de la reacción, de la zona indicada, y recu



291865

perar de los mismos el material fluorado. Se prefiere la presión atmosférica, para la reacción, si se desea, puede aplicarse a presión superatmosférica o subatmosférica.

5. La temperatura de reacción se conserva en o por encima del nivel a que empieza el desbordamiento del compuesto de partida especial, en presencia del catalizador. Puede observarse algún desdoblamiento a temperaturas tan reducidas como alrededor de -
10. 200°C, pero la reacción prosigue mas satisfactoria - mente a temperaturas superiores a unos 225°C. Las - temperaturas tan elevadas como alrededor de 500°C, son también de uso posible, aunque para precaverse -
15. cantidades apreciables de hexafluoroacetonas, no se utilizan corrientemente temperaturas más elevadas de 400°C. Las variaciones de temperatura dentro de la - gama general de 225-400°C, determinan las cantidades relativas de productos formados, y por tanto la tem-
20. peratura utilizada en cualquier caso particular, se elegirá corrientemente entre los límites indicados - de acuerdo con cualquier producto dominante que se - precise.

25. El periodo de contacto del material de partida con el catalizador, puede variar también considerablemente. En general, los periodos de contactos cortos, tienden a dar productos de contenido de - fluor inferior, al máximo, y los periodos de contacto mas prolongados tienden a proporcionar un produc-
30. to completamente fluorado. El periodo de contacto, -



- puede variar desde 1 a 75 segundos o más, pero comunmente no será inferior a unos 10 segundos y, con preferencia, será de 10 a 50 segundos. En un caso determinado, el ritmo de circulación del material en la -
5. zona de reacción, depende de variables tales como la escala de producción, la cantidad de catalizador en el reactor, el material orgánico de partida empleado la temperatura, el producto a obtener, y el aparato determinado que se utilice y, en cada uno de los ca
10. sos se determina mejor empíricamente junto con la - temperatura a emplear, por operaciones de ensayo.

- Los productos del desdoblamiento, pueden - recuperarse por medios convencionales. Por ejemplo, la corriente del gas saliente de la zona de reacción,
15. puede condensarse y destilarse el condensado fraccionadamente. Una ventaja funcional importante proporcionada por este invento, es que estos gases solo - contienen compuestos orgánicos, y, en especial, es tán exentos de productos halógenos. Así, pues la re
20. cuperación de los productos se simplifica en alto - grado y no precisa mas que la condensación y la destilación fraccionada ulterior. Así, el producto gaseoso puede condensarse en un recipiente mantenido a una temperatura apreciablemente inferior al punto de
25. ebullición del material presente que hierva a menor temperatura, por Ejemplo por enfriamiento indirecto del gas, mediante un baño de acetona/dióxido de carbono sólido. Para fines experimentales, la identidad y las cantidades de los distintos productos de la co
30. rriente gaseoso pueden determinarse por destilación



- fraccionada y/o técnicas analíticas convencionales - infrarrojas. Pueden recuperarse producto prácticamente puros, por destilación fraccionada del condensado, y el material de partida sin reaccionar y otros compuestos indeseados, pueden hacerse recircular para una -
5. operación posterior.

- Los Ejemplos siguientes aclaran este invento. Los porcentajes ponderales de rendimiento sobre la base de material de partida introducido, o sea, -
10. peso de producto dividido por peso de material de -
partida introducido, y multiplicado por 100. El cata
lizador de trióxido dicrómico empleado en todas las
operaciones se preparò añadiendo alrededor de 530 -
gramos de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de grado comercial y pureza
15. elevada, y 500 g de hidróxido amónico acuoso al 28 %
con agitación, a 2.00 nl de agua, calentada a unos -
90°C. El óxido crómico hidratado resultante, precipi
tado, se filtrò, se lavò con agua, se secò prelimi -
narmente por caldeo a unos 125°C y se granulò a un
20. tamaño de 0,3 a 10 mm. aproximadamente. Estos grànulos
(aproximadamente 400 cc) se cargaron en un reac-
tor tubular de níquel de 91 cm. de longitud y 2,5 cm
de diámetro interno, montado en un horno eléctricamente
25. calentado, provisto de medios para mantener el reac-
tor a las temperaturas antes indicadas. El extremo
de entrada del reactor se dotò de medios para la in
troducción graduada de reactivos en vapor, y el extre-
mo de salida se conectò al extremo de entrada de un
sistema de recuperación de productos. Para completar
30. la preparación del catalizador, los grànulos del -



20 20 20 20 20

- reactor se sometieron a un tratamiento tèrmico con ventilaciòn adecuado, a una temperatura de 370-400° C, durante alrededor de 4 horas, y algo màs, hasta que el gas saliente del aparato de calefacciòn no contenia agua, con objeto de completar la deshidrataciòn y llevar a cabo los cambios a que pueden atribuirse las propiedades de desdoblamiento del catalizador de trioxido dicròmico.
- 5.

Ejemplo 1.

10. El aparato empleado comprendia el reactor antes descrito, relleno con unos 389 g del catalizador. La temperatura en el reactor, durante todo el ensayo variò entre 327-340°C. Durante un periodo de 1,2 horas aproximadamente, se introdujeron en el reactor 379 g de un producto de partida constituido por tetrafluorodicloroacetona, simètrica, en vapor, a razòn de 315 g por hora. El producto de partida orgànico, se cargò a un ritmo correspondiente a un tiempo de contacto en el reactor, de unos 19 segundos. El efluente del reactor se condensò totalmente en un purgador o separador de hielo/acetona seco y se recogieron alrededor de 360 g de material orgànico. El condensado del purgador se destilò fraccionalmente y la composiciòn ponderal de los productos orgànicos recuperados, se comprobò que era aproximadamente la siguiente. Los productos se identificaron por determinaciones de puntos de ebulliciòn y anàlisis infrarojos.
- 15.
- 20.
- 25.

	<u>Fracciòn</u>	<u>punto ebulliciòn °C</u>	<u>Componente</u>	<u>% Rendimiento</u>
30.	I	-23 a -22	CF_3COCF_3	12.2

II	4-10	CF_3COCF_2Cl	25.5
III	43-50	$CF_3COCFCl_2$	20.3
IV	80-84	CF_3COCCl_3	16.9
Residuo	-	$CF_2ClCOCCl_3$	22.2

5. Ejemplo 2.

El aparato y el catalizador fueron los mismos del ejemplo 1. La temperatura en el reactor, se conservò en todo momento entre 294 y 307°C. Durante un periodo de unas 2,7 horas, se introdujeron en el reactor graduados alrededor de 520 g de un producto de partida constituido por 1,1,2-trifluoro-1,2,2-tri cloroacetona, a razòn de unos 194 g/hora. El periodo de contacto fuè de unos 36 segundos. El efluente del reactor se condensò totalmente antes, y se recogie -

10. ron unos 468 g de material orgànico. El condensado se destilò fraccionariamente, y la composiciòn ponde -

15. ral de los productos orgànicos recuperados se compro -

bò que era aproximadamente el siguiente. Los produc -

tos se identificaron como antes se describe.

20. Fracciòn Punto ebulliciòn °C Componente % Rendimiento

I	-27 a -20	CF_3COCF_3	8.6
II	4-8	CF_3COCF_2Cl	3.0
III	45-51	$CF_3COCFCl_2$	10.0
IV	81-91	CF_3COCCl_3	31.0
25. V	120-127	$CF_2ClCOCCl_3$	21.5

Ejemplo 3.

El aparato y el catalizador fueron igua -

les a los del ejemplo 1. La temperatura en el reac -

tor se conservò entre 284 y 296°C. Durante un perio -

do de 1,3 horas aproximadamente, se introdujeron -

30.



1865

- medidos en el reactor, alrededor de 240 g de un pro - ducto de partida constituido por pentafluorocloroace - tona en vapor, a razòn de unos 199 g/hora. El periodo de contacto fuè de unos 31 segundos. El efluente del
5. reactor se condensò totalmente como antes y se reco - gieron unos 240 g de material orgànico. El condensado se destilò fraccionadamente y la composiciòn ponderal de los productos orgànicos recuperados se determinò que era aproximadamente como sigue. Los productos se
10. identificaron como antes se indica.

Fracciòn punto ebulliciòn Componente % Rendimiento

	<u>°C</u>		
	I	-25 a -24	CF_3COCF_3 40.7
	II	7-11	CF_3COCF_2Cl 13.8
15.	III	44-47	$CF_3COCFCl_2$ 10.2
	IV	81-84	CF_3COCCl_3 10.4

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la pràc - tica, debe hacerse constar que las disposiciones an - teriormente indicadas, son susceptibles de modifica - ciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. Tambièn se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en
- 20.
25. EE. UU. de A. con fecha 26 de Septiembre de 1.962 ba - jo el número 226.440 acogièndose, por lo tanto, a - los beneficios que conceden los Convenios Internacio - nales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Paten -
30. te de Invenciòn por 20 años, en España "Procedimien -



291835

to de síntesis de compuestos fluorados", caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- "Procedimiento de síntesis de compuestos fluorados", especialmente para la obtención de hexafluoroacetona, perfluorocloroacetona, o una mezcla de las mismas, partiendo de una perfluorocloroacetona de menor proporción de fluor, caracterizado porque -
5. por lo menos una acetona perhalogenada, que contenga de 2 a 5 átomos de fluor y no mas halogenos que el -
10. cloro y el fluor, se pone en contacto, en fase de vapor a temperatura elevada de hasta 500°C, con un catalizador de trióxido dicrómico, obtenido precipitando óxido crómico hidratado, de una solución de una sal -
de cromo trivalente y calentando luego de 300 a 400°C
15. durante no menos de una hora.

2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque la acetona perhalogenada, se calienta a una temperatura de 225 a 400°C.

- 3ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª
20. ò 2ª, caracterizado porque en la obtención del catalizador, el óxido crómico hidratado se precipita con -
amoníaco.

- 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en
25. la producción del catalizador, el precipitado se calienta de 300 a 400°C. durante no menos de dos horas.

- 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el tiempo de contacto de la acetona perhalogenada y el -
30. catalizador es de 10 a 50 segundos.



291865

5. 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque por lo menos una acetona perhalogenada que contenga 3 ó 4 átomos de fluor, se calienta durante un periodo de contacto suficiente para proporcionar una mezcla que contenga hexafluoroacetona, o pentafluorocloroacetona, o ambas.

10. 7ª.- Procedimiento según reivindicación 6ª, caracterizado porque la hexafluoroacetona o la pentaclorofluoroacetona o ambas, se aíslan de los productos, por destilación fraccionada.

15. 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la acetona perhalogenada se introduce continuamente en una zona de reacción, calentada, que contiene el catalizador y los productos se retiran continuamente de la zona de reacción, y se condensan.

20. 9ª.- "Procedimiento de síntesis de compuestos fluorados", tal y como queda substancialmente descrita en la presente Memoria.

Esta memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

25 SEP. 1963

ALLIED CHEMICAL CORPORATION,
A GÓMEZ ALBO Y MODET
S.A.