



295136

295136

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía,
a favor de:

SICEDISON S.p.A.

entidad italiana, domiciliada en Via Prin-
cipe Eugenio 5, MILAN (Italia), relativa a:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS
HALOGENADOS DE HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS"

=====

Inventores: Martino VECCHIO
 Italo CAMMARATA
 Vittorio FATTORE

Prioridad : Solicitud de Patente en Italia
 nº 25491/62 de fecha 28 diciem-
 bre 1962.



La presente invención se refiere a un procedimiento para obtener compuestos orgánicos halogenados y, más exactamente, se refiere a un procedimiento para obtener compuestos orgánicos halogenados conteniendo flúor a partir del acetileno. - - - - -

5.

Algunos métodos convencionales para preparar dichos compuestos halogenados conteniendo flúor consisten en hacer reaccionar un hidrocarburo clorado con un agente fluorante, tal como por ejemplo el ácido fluorhídrico, en presencia de haluros de antimonio. - - - - -

10.

Otros procedimientos efectúan la fluoración por medio de flúor elemental o de algunos fluoruros tales como trifluoruro de cobalto. - - - - -

15.

En otros procedimientos conocidos se efectúa la fluoración o clorofluoración sobre compuestos alifáticos conteniendo halógeno o sobre hidrocarburos alifáticos de uno o dos átomos de carbono por medio de ácido fluorhídrico y cloro. Este último puede también ser substituido por una mezcla adecuada de ácido clorhídrico y oxígeno en presencia de catalizadores adecuados. Cuando se opera según este último procedimiento se pueden clorofluorar también compuestos conteniendo un débil enlace olefínico tal como el etileno.

20.

Algunos de los procedimientos conocidos tienen desventajas e inconvenientes tales como la necesidad de operar de acuerdo con un procedimiento discontinuo. En otros procedimientos se opera partiendo de compuestos que ya contienen átomos de halógeno y constituyen por tanto

25.



un material de partida valioso y no siempre fácilmente disponible. - - - - -

Otro inconveniente es el de las bajas conversiones y bajos rendimientos de los productos. - - - - -

5. Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para clorofluorar el acetileno. - - -

Otro objeto es proporcionar un procedimiento que pueda ser fácilmente controlado desde el punto de vista térmico. - - - - -

10. Otro objeto es proporcionar un procedimiento capaz de dar altos rendimientos de productos útiles así como altas conversiones de los materiales de partida. - - - - -

15. Un objeto que no es el último es proporcionar un procedimiento que permita altas velocidades de reacción y por lo tanto alcanzar altas producciones por unidad de peso de catalizador. - - - - -

20. Según la presente invención se obtienen compuestos orgánicos halogenados conteniendo flúor haciendo reaccionar acetileno, ácido fluorhídrico y cloro en presencia de catalizadores de fluoración. - - - - -

25. Los catalizadores empleados para realizar la presente invención son conocidos y en general están constituidos por óxidos o sales, especialmente haluros, de metales; pueden utilizarse solos, en mezcla mutua o con soportes adecuados de materiales inertes. - - - - -

295136



Se han obtenido resultados especialmente satisfactorios empleando catalizadores basados en tetrafluoruro de torio, según se ha divulgado y reivindicado en una solicitud anterior a nombre del solicitante presentada el 22 febrero 1962, sobre "Procedimiento de fluoración catalítica de compuestos orgánicos", bajo el número 275156 de modo que dichos catalizadores están incluidos entre los preferidos para realizar la presente invención. - - - - -

- 5.
- 10. Según las técnicas conocidas, los catalizadores a emplear en el procedimiento que constituye el objeto de la presente invención son activados ventajosamente por medio de tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre los 350°C y 700°C, preferentemente entre 400° y 500°C, en presencia de aire o gases inertes como el nitrógeno, o mediante tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre 200 y 600°C en presencia de ácido fluorhídrico y/o cloro. - - - - -
- 15.

- 20. El procedimiento según la presente invención se realiza a temperaturas inferiores a 500°C y preferentemente a temperaturas situadas entre 350 y 500°C. - - - - -

- 25. Se ha encontrado que la reacción es fuertemente exotérmica de modo que, a fin de mantener la temperatura dentro de los límites especialmente provechosos arriba indicados se requiere un cuidadoso control de la temperatura, así como la eliminación de la cantidad de calor excedente desarrollada durante la reacción. Esto puede obtenerse recurriendo a recursos técnicos conocidos de por sí tales como el uso de un recipiente de reacción do-

295136



tado de un dispositivo adecuado para promover la eliminación del calor excedente tal como por ejemplo un reactor de haces tubulares. Otro recurso es el de introducir juntamente con los gases que han de reaccionar, un gas inerte por ejemplo nitrógeno, dióxido de carbono, etc. El tiempo de contacto, es decir el tiempo durante el cual la mezcla gaseosa permanece en presencia del catalizador puede variar dentro de anchos límites que dependen de la naturaleza de los productos a obtener. - - - - -

5.

10.

Al realizar la presente invención se ha operado con tiempos de contactos inferiores a 30 segundos y preferentemente comprendidos entre 2 y 10 segundos. - - - -

La relación molar entre los productos que reaccionan tiene que regularse según los productos más o menos clorofluorados hacia los que se encamina la reacción. - - - - -

15.

20.

Cuando se han de obtener preferentemente compuestos de carbono-halógeno conteniendo flúor que no contengan enlaces no saturados ni átomos de hidrógeno, la relación molar cloro/acetileno ha de ser mayor de 4 y preferentemente comprendida entre 4 y 10. - - - - -

25.

Cuando preferentemente se han de obtener hidrocarburos halogenados tales que contengan enlaces no saturados y/o contengan todavía átomos de hidrógeno, la relación molar cloro-acetileno tiene que ser menor que o igual a 4.



295136

La relación molar entre el ácido fluorhídrico y el acetileno puede variar dentro de límites muy amplios; según la presente invención se opera con una relación comprendida entre 1 y 10 según cual sea predominantemente el producto que se ha de preparar entre los productos teóricamente obtenibles. - - - - -

5.

La presión a la cual el procedimiento según la presente invención se realiza puede variarse dentro de muy anchos límites dado que se puede operar, bien sea a presión atmosférica, bien sea a presión superatmosférica.

10.

Cuando se opera según el procedimiento de la presente invención se pueden preparar una amplia gama de hidrocarburos halogenados y compuestos de carbono-halógeno que contengan flúor y tengan dos átomos de carbono. - - - - -

15.

Los siguientes ejemplos hacen referencia a compuestos preferidos que a causa de sus características químicas o fisicoquímicas son de interés especial en el campo industrial: $CF_2Cl - CF_2Cl$, $CF_2Cl - CFCl_2$, C_2FCl_5 , $CFCl_2 - CFCl_2$, $CF_2Cl - CCl_3$. - - - - -

20.

Sin embargo es posible, variando algunos parámetros tales como temperatura y tiempo de contacto o relaciones molares, encaminar los procedimientos hacia un compuesto halogenado determinado o hacia una determinada mezcla de compuestos halogenados. - - - - -

25.

Según una forma de realización especialmente provechosa, la reacción puede realizarse en dos zonas de catálisis distintas operando a temperaturas diferentes y conte-

295136



5. niende cada una el mismo catalizador o diferentes catalizadores según las modalidades descritas y reivindicadas en una solicitud precedente a nombre del solicitante, presentada el 9 julio 1963, sobre "Un procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos halogenados", bajo el número 290.036. Cuando se opera según dicha forma de realización la vida del catalizador puede prolongarse de manera notable. - - - - -

10. Otra forma de realización que puede aplicarse ventajosamente al procedimiento de la presente invención es la de realizar la reacción en presencia de una mezcla gaseosa de hidrocarburos halogenados o de compuestos de carbono-halógeno que no toman parte en la reacción y se hallan inalterados al fin del procedimiento. Esta mezcla de hidrocarburos halogenados que según esta forma de realización se introduce en la zona de catálisis mezclada con los productos de partida, está constituida por hidrocarburos alifáticos halogenados con uno o dos átomos de carbono. Son ejemplos de dichos compuestos: CCl_2-CCl_2 ;
 15. $CHCl_2-CHCl_2$; $CF_2Cl-CCl_3$; $CF_2Cl-CFCl_2$; $CFCl_2-CCl_3$;
 20. CCl_2-CHCl ; CCl_3-CCl_3 ; CH_2Cl-CH_2Cl ; CCl_3-CHCl_2 ; $CH_2=CHCl$;
 $CClF-CHCl$; $CClF-CCl_2$; $CFCl_2-CFCl_2$; C_2H_5Cl ; CCl_4 ; $CHCl_3$;
 CH_2Cl_2 , etc.. - - - - -

25. Dicha lista tiene un significado meramente ilustrativo pues se pueden emplear provechosamente muchos otros compuestos. Unas mezclas especialmente preferidas de hidrocarburos alifáticos halogenados son las constituidas por compuestos seleccionados entre los intermedios,

295136



los subproductos y los productos de la reacción de cloro-
fluoración del acetileno. - - - - -

La composición de dicha mezcla de hidrocarburos
halogenados (llamados en adelante "mezclas de reciclado")
puede variarse dentro de amplios límites tanto cualitati-
vamente como cuantitativamente : es decir considerando,
sea la clase de los hidrocarburos singulares de los cua-
les están compuestas dichas mezclas, sea el porcentaje de
cada hidrocarburo en la mezcla de reciclado. - - - - -

5.

Quando se utiliza como mezcla de reciclado la
misma mezcla de hidrocarburos alifáticos halogenados que
se obtiene juntamente y simultáneamente con los produc-
tos principales con el procedimiento de clorofluoración
según la presente invención, se obtienen resultados espe-
cialmente satisfactorios. - - - - -

10.

La mezcla de reciclado actúa útilmente como un
diluyente inerte con respecto a la mezcla de los productos
de reacción, permitiendo así controlar más fácilmente la
reacción de clorofluoración desde el punto de vista tér-
mico. - - - - -

15.

La mezcla de reciclado se ha demostrado que es
un medio útil para eliminar la notable cantidad de calor
desprendido durante la reacción. Sin embargo el provecho
que se deriva del empleo de dicha mezcla de reciclado pro-
duce también un efecto sorprendente sobre los rendimientos
de los productos deseados, dado que se ha demostrado que
dichos rendimientos han mejorado notablemente. - - - - -

20.

25.



En los ejemplos siguientes, que tienen la misión de ilustrar más claramente el concepto inventivo de la presente invención se describen algunas modalidades preferidas que pueden someterse a muchas variaciones sin separarse del concepto inventivo de la presente invención.

5.

EJEMPLO 1

Se hizo pasar durante dos horas una corriente de aire mantenido a 500°C por alúmina activa (conocida comercialmente como ALCOA F-10). Luego, mientras se mantenía la temperatura a 300°C, se hizo pasar una corriente de ácido fluorhídrico por la misma hasta saturación completa (2-6 hrs.). - - - - -

10.

El material así obtenido fué luego molido e impregnado de una solución acuosa de monohidrato de tetracloruro de torio al 75% en peso. Después de la evaporación del agua se secó el material. - - - - -

15.

Se cargaron 650ml. de dicha alúmina fluorada e impregnada, de un tamaño comprendido entre 100 y 150 mallas, en un reactor de un tipo adecuado para realizar reacciones catalíticas según la técnica del "lecho flúido". - - -

20.

Mientras se mantenía el catalizador contenido en el reactor a 400°C, se hizo pasar por él una corriente de ácido fluorhídrico durante 4 horas. - - - - -

El análisis del catalizador mostró un contenido de tetrafluoruro de torio del 2%. - - - - -

25.

Se hizo pasar por el catalizador así preparado

295136



y activado una mezcla gaseosa constituida por cloro, ácido fluorhídrico, acetileno, así como una mezcla de reciclado de hidrocarburos halogenados con las siguientes relaciones molares: - - - - -

5.	Cloro	4.1 mols
	Acido fluorhídrico	4.8 "
	Acetileno	1.0 "
	Mezcla de reciclado	5.9 "

La mezcla de reciclado tenía la siguiente composición molar: - - - - -

10.

	CCl_3-CCl_3	0.6 % mols
	$CCl_2=CCl_2$	36.4 % "
	$CHCl_2-CCl_3$	0.1 % "
	$CHCl=CCl_2$	0.4 % "
15.	$CFCl=CCl_2$	1.2 % "
	$CFCl_2-CCl_3$	2.2 % "
	$CF_2Cl-CCl_3$	25.1 % "
	$CF_2Cl-CFCl_2$	33.5 % "
	CF_2Cl-CF_2Cl	0.3 % "

20.

Durante la reacción la temperatura del reactor fué mantenida a unos 450°C. El tiempo de permanencia de la mezcla gaseosa en la zona de catálisis fué de 4 segundos. - - - - -

25.

A la salida del reactor la mezcla gaseosa fué transportada a una torre de extracción cuya parte superior fué enfriada por medio de un baño de tricloroetileno y hielo seco. - - - - -



5. De la parte inferior de la torre se extrajo una mezcla de hidrocarburos halogenados que después de evaporación constituyó la mezcla de reciclado de hidrocarburos halogenados que se suministró al reactor juntamente con los productos que se había de hacer reaccionar. - - - - -

10. De la parte superior de la torre salió una mezcla gaseosa que estaba formada por los productos de reacción y los subproductos; fué sometida a lavado primero con agua, luego con una solución acuosa de hidróxido sódico al 5%, finalmente condensada y analizada por medio de cromatografía en fase gaseosa. - - - - -

Se obtuvieron las siguientes conversiones: - - -

15.	Acetileno	100%
	Acido fluorhídrico	84%
	Cloro	97%

Se obtuvieron los siguientes rendimientos de derivados clorofluorados calculados sobre el acetileno: - - -

20.	CF_2Cl-CF_2Cl	97.0 %
	$CF_2Cl-CFCl_2$	1.2 %
	CF_3-CF_2Cl	0.3 %
	CF_2Cl_2	0.1 %
	CF_3Cl	0.8 %

EJEMPLO 2

25. Se hizo reaccionar la siguiente mezcla gaseosa en el mismo reactor, con las mismas modalidades y empleando el mismo catalizador descrito en el ejemplo precedente:



265136

Cloro		
Ácido fluorhídrico	4.0	"
Acetileno	1.0	"
Mezcla de reciclado	5.8	"

5. La mezcla de hidrocarburos halogenados tenía la siguiente composición molar: - - - - -

	$CCl_3=CCl_3$	1.1 % mols
	$CCl_2=CCl_2$	43.2 % "
	$CHCl_2-CCl_3$	0.2 % "
10.	$CFCl=CCl_2$	1.2 % "
	$CFCl_2-CCl_3$	3.9 % "
	$CF_2Cl-CCl_3$	29.8 % "
	$CF_2Cl-CFCl_2$	18.9 % "
	CF_2Cl-CF_2Cl	0.2 % "

15. La temperatura de reacción fué de 403°C; el tiempo de permanencia fué de cuatro segundos. - - - - -

Se alcanzaron las siguientes conversiones: - -

	Acetileno	100%
	Ácido fluorhídrico	85%
20.	Cloro	96%

Los rendimientos de derivados clorofluorados calculados sobre el acetileno, fueron los siguientes: -

	$CF_2Cl-CFCl_2$	56.7 %
	CF_2Cl-CF_2Cl	40.6 %
25.	CF_3-CF_2Cl	0.2 %
	CF_2Cl_2	0.4 %
	CF_3Cl	0.7 %



295136

EJEMPLO 3

5. Se calentó primeramente alúmina activa como la empleada en el ejemplo 1 a 500°C durante dos horas en corriente de aire, luego se calentó a 300°C en corriente de ácido fluorhídrico hasta la saturación completa (varias horas). El material resultante fué luego molido y tamizado. - - - - -

10. Se introdujeron 650 ml del catalizador así obtenido, de tamaño comprendido entre 100 y 150 mallas, en el reactor descrito en el ejemplo 1 y se sometieron a activación por tratamiento con ácido fluorhídrico a 400°C durante dos horas. - - - - -

15. Siguiendo las mismas modalidades establecidas en el ejemplo 1, se hizo pasar una mezcla gaseosa por dicho catalizador, estando constituida dicha mezcla por cloro, ácido fluorhídrico, acetileno y una mezcla de reciclado de hidrocarburos halogenados, y teniendo las siguientes relaciones molares: - - - - -

20.	Cloro	4.2 mols
	Acido fluorhídrico	3.6 "
	Acetileno	1.0 "
	Mezcla de reciclado	6.0 "

La mezcla de reciclado de hidrocarburos halogenados tenía la siguiente composición molar: - - - - -



	$\text{CCl}_3\text{-CCl}_3$	1.2 % mols
	$\text{CCl}_2\text{=CCl}_2$	50.1 % "
	$\text{CHCl}_2\text{-CCl}_3$	0.2 % "
	CHCl=CCl_2	0.3 % "
5.	CFC1=CCl_2	0.8 % "
	$\text{CFCl}_2\text{-CCl}_3$	4.1 % "
	$\text{CF}_2\text{Cl-CCl}_3$	34.2 % "
	$\text{CF}_2\text{Cl-CFC1}_2$	7.7 % "

10. La temperatura de reacción fué mantenida a 400°C mientras el tiempo de permanencia en la zona de catálisis fué de 4 segundos. La separación de la mezcla de reciclado, la recuperación de los productos y el análisis de estos últimos, fueron realizados según las modalidades establecidas en el ejemplo 1. - - - - -

15. Se alcanzaron las siguientes conversiones:

Acetileno	100 %
Ácido fluorhídrico	87 %
Cloro	96 %

20. Los rendimientos de productos clorofluorados, calculados sobre el acetileno, fueron los siguientes:

	$\text{CF}_2\text{Cl-CFC1}_2$	89 %
	$\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{Cl}$	8.1 %
	$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{Cl}$	0.3 %
	CF_2Cl_2	0.9 %
25.	CF_3Cl	0.8 %

EJEMPLO 4

Un reactor metálico del tipo apropiado para efectuar reacciones catalíticas según la técnica "de lecho



fluido" se carga con 240 cc. de carbón de granulometría comprendida entre 48 y 100 mallas. - - - - -

Manteniendo la temperatura a 500°C. se hace pasar sobre aquel una corriente de nitrógeno y después de ácido fluorhídrico durante 5 horas. Sobre el catalizador así activado se hace pasar una mezcla gaseosa constituida por cloro, ácido fluorhídrico, acetileno y por una mezcla de hidrocarburos halogenados de reciclado, según las siguientes relaciones molares: - - - - -

10.	Cloro	4 mols
	Acido fluorhídrico	4 "
	Acetileno	1 "
	Mezcla de reciclado	6 "

La mezcla de reciclado tenía la siguiente composición molar: - - - - -

	$CCl_3 - CCl_3$	1.2 % mols
	$CCl_2 = CCl_2$	34.6 % "
	$CHCl_2 - CCl_3$	0.1 % "
	$CHCl_2 = CCl_2$	0.2 % "
20.	$CFCl = CCl_2$	0.7 % "
	$CFCl_2 - CCl_3$	5.3 % "
	$CF_2Cl - CCl_3$	29.5 % "
	$CF_2Cl - CFCl_2$	24.9 % "

Durante la reacción la temperatura se mantuvo a 450°C. El tiempo de permanencia en la zona de catálisis fue de 2 segundos. - - - - -

25.



La mezcla se introduce después en un segundo reactor catalítico que contiene 650 cc. de catalizador a base de alúmina fluorada e impregnada, preparado y activado según las modalidades descritas en el ejemplo 1. - - - - -

5. La mezcla gaseosa permanece en este reactor durante 2,5 segundos a una temperatura de 380°C. - - - - -

La mezcla de reacción se separó y analizó según las modalidades descritas en el ejemplo 1. - - - - -

Se obtuvieron las siguientes conversiones: - - -

10.	Acetileno	100 %
	Acido fluorhídrico	82 %
	Cloro	99 %

Los rendimientos netos en derivados clorofluorados calculados sobre el acetileno fueron los siguientes: - -

15.	CF ₂ Cl - CF ₂ Cl	34 %
	CFC1 ₂ - CFC1 ₂	62 %

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España y todos sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes, - - - - -

20.

R E I V I N D I C A C I O N E S

1.-Un procedimiento para preparar derivados halogenados de hidrocarburos alifáticos, y especialmente derivados halogenados conteniendo flúor de hidrocarburos alifá-



5. ticos con dos átomos de carbono, caracterizado por hacer reaccionar acetileno, ácido fluorhídrico y cloro en presencia de catalizadores conocidos de por sí seleccionados entre el grupo consistente en los catalizadores de cloración y de fluoración, a temperaturas inferiores a unos 500°C con un tiempo de contacto inferior a unos 30 segundos. - -

10. 2.-Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de reacción está situada entre unos 350 y unos 500°C y el tiempo de contacto está comprendido entre unos 2 y unos 30 segundos. - - - - -

15. 3.-Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de una mezcla gaseosa de compuestos seleccionados del grupo consistente en los hidrocarburos halogenados y los compuestos de carbono-halógeno. - - - - -

20. 4.-Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicha mezcla gaseosa de compuestos se selecciona entre el grupo consistente en los intermedios, los productos y los subproductos de la reacción de cloro-fluoración del acetileno. - - - - -

25. 5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 2, 3 y 4, caracterizado porque dicha mezcla gaseosa presente inalterada al final del procedimiento es introducido de nuevo en la zona de catálisis juntamente con cloro, acetileno y ácido fluorhídrico. - - - - -

6.-Un procedimiento según las reivindicaciones 3, 4 y 5, caracterizado porque la reacción se realiza en por lo menos dos zonas de catálisis distintas. - - - - -



295136

7.-"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS
HALOGENADOS DE HIDROCARBUROS ALIFATICOS".

5. Todo ello conforme se describe y reivindica en la
presente memoria que consta de dieciocho hojas foliadas y
mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 23 DIC 1963

P.A.

M. Curell Suñer
M. CURELL SUÑER