

295137



295137

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 Principe
Eugenio 5, Milán, Italia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVA-
DOS HALOGENADOS DE HIDROCARBUROS ALIFATICOS"

= = = = =

Inventor: Martino Vecchio, Italo Cammarata,
Vittorio Fattore.

Prioridad: Solicitud de patente en Italia
nº 25492/62 de fecha 28.12.1962.

295137



295137

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos halogenados que contienen fluor y más particularmente se refiere a un procedimiento perfeccionado para la obtención de tales compuestos haciendo reaccionar hidrocarburos alifáticos con dos átomos de carbono, cloro y ácido fluorhídrico en presencia de catalizadores. - - - - -

5.

Son conocidos diversos procedimientos de preparación de compuestos fluorurados o clorofluorurados. Algunos de ellos operan en fase líquida haciendo reaccionar bajo presión y en ebullición una mezcla de ácido fluorhídrico y una sustancia orgánica que contenga átomos de halógeno en presencia de catalizadores como por ejemplo halogenuros de antimonio. - - - - -

10.

15.

Otros procedimientos operan en fase vapor haciendo reaccionar una mezcla de ácido fluorhídrico y una sustancia orgánica halogenada sobre catalizadores que generalmente son a base de fluoruros de aluminio, cromo, circonio, torio, etc. - - - - -

20.

Todos estos procedimientos conocidos, cuando son utilizados para producir compuestos fluorurados y clorofluorurados con dos átomos de carbono, emplean como materias primas, compuestos orgánicos halogenados que tengan dos átomos de carbono como percloroetileno, tricloroetileno, hexacloroetano, etc.

25.

295137



Es conocido también un procedimiento de halogenación de hidrocarburos que contienen dos átomos de carbono que consiste en hacer reaccionar el hidrocarburo en fase gaseosa con ácido fluorhídrico, oxígeno, cloro y/o ácido clorhídrico.

5. Estos métodos conocidos presentan inconvenientes y desventajas, como por ejemplo, la necesidad de tener que usar como productos de partida compuestos ya halogenados. -

10. Otro inconveniente de los procedimientos conocidos son las bajas conversiones o los bajos rendimientos de productos útiles. - - - - -

Algunos de los procedimientos conocidos son difícilmente regulables desde el punto de vista de control térmico; otros procedimientos proporcionan velocidades de reacción muy bajas. - - - - -

15. Algunos procedimientos conocidos, como por ejemplo los que previenen la clorofluoruración de hidrocarburos en presencia de oxígeno presentan el inconveniente de producir agua que favorece la corrosión de los materiales usados para la construcción de las instalaciones. Este inconveniente obliga a usar para la construcción de las instalaciones, materiales dotados de resistencia química especial. - - - - -

Objeto de la presente invención es el de proporcionar un procedimiento perfeccionado para la obtención de hidrocarburos halogenados que contengan fluor. - - - - -

25. Otro objeto es el de proporcionar un procedimiento para obtener hidrocarburos halogenados que contengan fluor a partir de hidrocarburos alifáticos con dos átomos de carbono.

Otro objeto es el de proporcionar un procedimiento

295137



que tiene lugar con elevadas velocidades de reacción tales que permitan una elevada productividad por unidad de peso de catalizador. - - - - -

5. Otro objeto es el de proporcionar un procedimiento que no presente el inconveniente de formar agua por lo cual se limitan en notable medida los fenómenos de corrosión de los materiales utilizados en la construcción de las instalaciones que pueden construirse por ello en materiales de uso corriente. - - - - -

10. Otro objeto es el de realizar un proceso que presenta un fácil control térmico incluso para velocidades de reacción muy elevadas. - - - - -

15. Otro objeto todavía es el de proporcionar un procedimiento catalítico para la preparación de compuestos orgánicos halogenados que contengan fluor que no requiera activaciones frecuentes de la masa catalítica y que no requiera sustituciones periódicas de la misma. - - - - -

20. Según la presente invención los compuestos orgánicos halogenados que contienen átomos de fluor y en particular los compuestos clorofluorurados que contienen dos átomos de carbono se obtienen haciendo reaccionar sobre catalizadores sólidos de fluoruración y/o de cloruración una mezcla gaseosa constituida por ácido fluorhídrico, cloro, un hidrocarburo alifático con dos átomos de carbono como etano y etileno y
25. por una mezcla de hidrocarburos halogenados que aparentemente no participan en la reacción y que se hallan inalterados al final del procedimiento. - - - - -

30. Esta mezcla de hidrocarburos halogenados que se introduce en la zona de catálisis, mezclada a los productos de partida, está constituida por hidrocarburos alifáticos haloge-

295137



nados con uno e con dos átomos de carbono. - - - - -

Ejemplos de tales compuestos son: $CCl_2 = CCl_2$, $CHCl_2 - CHCl_2$, $CF_2Cl - CCl_3$, $CF_2Cl - CFCl_2$, $CFCl_2 - CCl_3$, $CCl_2 = CHCl$, $CCl_3 - CCl_3$, $CH_2Cl - CH_2Cl$, $CCl_3 - CHCl_2$, $CH_2 = CHCl$, $CClF - CHCl$, $CClF = CCl_2$, $CFCl_2 - CFCl_2$, C_2H_5Cl , CCl_4 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , etc. - - - - -

5.

Esta serie tiene sin embargo un valor puramente indicativo puesto que pueden emplearse ventajosamente muchos otros compuestos. Según la presente invención se prefiere utilizar una mezcla constituida por hidrocarburos alifáticos halogenados elegidos entre los intermedios, los subproductos y los productos de la reacción de cloro fluoruración del etano y del etileno. - - - - -

10.

La composición de esta mezcla de hidrocarburos halogenados (nombrada de ahora en adelante "mezcla de reciclado") puede variar dentro de amplios límites tanto desde el punto de vista cualitativo como cuantitativo; esto es, considerando tanto los distintos hidrocarburos halogenados que la componen, como el porcentaje en que cada uno de ellos forma parte de la mezcla de reciclado. - - - - -

15.

Una forma preferida de la presente invención es la de utilizar, como mezcla de reciclado, la misma mezcla de hidrocarburos alifáticos halogenados que se obtiene junto con los productos principales en el procedimiento de cloro fluoruración objeto de la presente invención. - - - - -

20.

En algunos casos se ha hallado conveniente añadir a la mezcla de reciclado uno o más gases inertes como nitrógeno o bien subproductos de la reacción como ácido clorhídrico. -

25.

La relación de la mezcla de reciclado respecto a los



295137

productos que entran en reacción puede variar dentro de amplios intervalos y depende de las condiciones de reacción y de la composición de la mezcla de productos que se desea obtener. - - - - -

5. La relación molar entre los productos que deben reaccionar varía según los hidrocarburos que se desee obtener con preferencia de entre los distintos hidrocarburos halogenados que contienen fluor teóricamente posibles. La relación cloro/hidrocarburo debe estar comprendida entre 10 y 1. - -

10. Si se desea obtener preferentemente hidrocarburos halogenados que contienen fluor que no contengan enlaces insaturados ni átomos de hidrógeno, para el etileno la relación molar cloro/etileno debe preferentemente estar comprendida entre 4,8 y 5,2, mientras que para el etano la relación molar cloro/etano debe preferentemente estar comprendida entre 5,8 y 6,2. - - - - -

15. Si se desea obtener con preferencia hidrocarburos halogenados que contienen fluor que presenten enlaces insaturados y/o que contengan también átomos de hidrógeno, la relación cloro/hidrocarburo depende del número de átomos de carbono y del número de enlaces insaturados que deben quedar en la molécula; de cualquier modo debe ser inferior a la relación estequiométrica para obtener cumplida sustitución y saturación. - - - - -

20. La relación molar entre ácido fluorhídrico y el etileno o el etano puede variar dentro de intervalos bastante amplios; según la presente invención se opera con una relación comprendida en un intervalo entre 1 y 10 según los productos que se deseen obtener con preferencia de entre los productos teóricamente obtenibles. - - - - -

30.

295137



La presente invención puede ser realizada efectuando la mezcla de los productos que entran en reacción, con la mezcla de reciclado siguiendo un orden cualquiera; sin embargo se prefiere mezclar primero el hidrocarburo de partida con dos átomos de carbono con el ácido fluorhídrico y después añadir la mezcla de reciclado y finalmente añadir el cloro. - - - - -

5.

Los catalizadores empleados en la realización de la presente invención son conocidos y generalmente están constituidos por óxidos o sales y especialmente halogenuros de metales que pueden utilizarse solos o mezclados entre sí o incluso convenientemente soportados en materiales inertes.-

10.

Se han obtenido resultados particularmente satisfactorios utilizando catalizadores a base de tetrafluoruro de torio, como ya se ha descrito y reivindicado en una solicitud anterior a nombre del mismo solicitante, de forma que tales catalizadores están comprendidos entre los preferidos en la realización de la presente invención. - - - - -

15.

Según las técnicas conocidas los catalizadores a utilizar en el procedimiento según la invención pueden ser activados por tratamiento térmico, a una temperatura comprendida entre 350°C y 700°C y preferentemente entre 400°C y 500°C en presencia de aire o de gas inerte como nitrógeno, o bien por tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 200°C y 600°C en presencia de ácido fluorhídrico y/o cloro.-

25.

Una variante de la presente invención particularmente preferida es la de efectuar la reacción utilizando el sistema especial de dividir el catalizador en dos zonas distintas de catálisis, como se ha descrito y reivindicado en



295137

una solicitud de patente anterior a nombre del mismo solici-
tante. - - - - -

5. El procedimiento objeto de la presente invención se
efectúa a una temperatura inferior a 600°C, sin embargo el
intervalo de temperatura preferido está comprendido entre
300°C y 500°C. - - - - -

10. La temperatura puede ser homogénea a lo largo de
toda la zona de catálisis pero puede también ser heterogénea
como por ejemplo en el caso en que se adopte el procedimiento
descrito y reivindicado en una solicitud de patente anterior
a nombre del mismo solicitante según la cual se pueden utili-
zar dos zonas de catálisis que operan a diferentes temperatu-
ras. - - - - -

15. La presión a la cual se realiza el procedimiento
objeto de la presente invención puede variar entre límites
muy amplios pudiéndose operar tanto a presión atmosférica
como a presión superatmosférica. - - - - -

20. El tiempo de contacto (esto es, el tiempo durante
el cual la mezcla gaseosa permanece en presencia del catali-
zador), puede variar dentro de amplios límites y depende
principalmente de la naturaleza de los productos que se de-
sea obtener. - - - - -

25. En efecto, se ha constatado que con tiempos de con-
tacto largos se obtienen productos más fluorurados. - - -

En la realización de la presente invención se opera
con tiempos de contacto inferiores a los 30 segundos y prefe-
rentemente con tiempos de contacto comprendidos entre 4 y 10
segundos. - - - - -

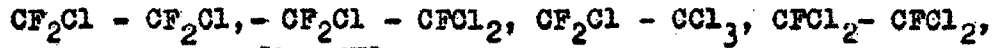
Los productos que se pueden obtener según el procedi-



295137

miento objeto de la presente invención son hidrocarburos alifáticos halogenados con dos átomos de carbono. - - - -

Ejemplos de compuestos preferidos son:



5. C_2FCl_5 .

Es también posible, variando algunos parámetros, como la temperatura, el tiempo de contacto, las relaciones molares de la mezcla gaseosa alimentada y la composición de la mezcla de reciclado, dirigir la reacción preferentemente hacia un compuesto determinado halogenado o hacia una mezcla de compuestos halogenados determinada. - - - - -

10.

Según una teoría que no tiene valor limitativo con respecto a la presente invención, la mezcla de reciclado actúa como un diluyente inerte con respecto a la mezcla de los productos en reacción, y permite un control más fácil desde el punto de vista térmico, de la reacción de clorofluoruración. Además, el beneficio que se deriva del empleo de esta mezcla de reciclado se observa sorprendentemente también respecto a los rendimientos en productos deseados. - - - -

15.

Las ventajas por lo tanto, que se derivan del empleo de la mezcla de reciclado, se manifestarán principalmente con dos aspectos: el primero que se refiere a una mayor controlabilidad del procedimiento desde el punto de vista térmico y el segundo que se refiere a un notable aumento de los rendimientos en productos útiles. - - - - -

20.

25.

Los siguientes ejemplos, que tienen el objeto de ilustrar más claramente el concepto inventivo de la presente invención, reseñan algunas modalidades operativas, a las



295137

cuales sin embargo, es posible aplicar un notable número de variantes sin alejarse de la idea inventiva de la presente invención. - - - - -

Ejemplo nº 1

5. Sobre alúmina activa (comercialmente conocida como ALCOA F-10) mantenida a 500°C se hizo pasar una corriente de aire durante dos horas. - - - - -

10. Después, mantenida la temperatura a 300°C, se trató con una corriente de ácido fluorhídrico hasta la saturación completa (2-6 horas) y finalmente se sometió a trituración y a tamizado recogiendo el material de tamaño comprendido entre 100 y 150 mesh. - - - - -

15. Este fué impregnado con una solución acuosa de tetracloruro de torio monohidrato al 75% en peso y finalmente sometido a desecación. - - - - -

Se introdujeron 650 cc. de este material en un reactor de tipo apropiado para efectuar reacciones catalíticas según la técnica llamada "de lecho fluido". - - - - -

20. Se hizo pasar en tal masa catalítica una mezcla gaseosa constituida por cloro, ácido fluorhídrico, etileno y una mezcla de hidrocarburos halogenados de reciclado, según las relaciones molares siguientes: - - - - -

25.	cloro	moles	5,2
	ácido fluorhídrico	"	4,8
	etileno	"	1
	mezcla de hidrocarburos halogenados de reciclado	"	6

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



295137
moles 1,0%

	$CCl_3 - CCl_5$		
	$CCl_2 = CCl_2$	"	31,1%
	$CHCl_2 - CCl_3$	"	0,1%
	$CHCl = CCl_2$	"	0,8%
5.	$CFCl = CCl_2$	"	0,4%
	$CFCl_2 - CCl_3$	"	1,9%
	$CF_2Cl - CCl_3$	"	24,7%
	$CF_2Cl - CFCl_2$	"	39,5%
	$CF_2Cl - CF_2Cl$	"	0,2%

10.

La temperatura se mantuvo a 470°C. - - - - -

El tiempo de permanencia de los gases en la zona de catálisis fué de 4 segundos. - - - - -

La mezcla gaseosa que salió del reactor se envió a una columna de tratamiento cuya parte alta se enfriaba mediante un baño trieline-hielo seco. - - - - -

15.

Por la parte baja de la columna se extrajo una mezcla de hidrocarburos halogenados que, después de evaporación, constituyó la mezcla de hidrocarburos halogenados alimentada al reactor juntamente con los productos que debían reaccionar. - - - - -

20.

La mezcla gaseosa que salió de la parte alta de la columna contenía los productos y los subproductos de la reacción. Esta mezcla fué sometida a lavado primero con agua y después con soluciones acuosas de sosa al 5% y después condensada y analizada mediante cromatografía en fase gaseosa.

25.

Las conversiones obtenidas fueron las siguientes:

295137



etileno	100%
ácido fluorhídrico	82%
cloro	96%

5. Los rendimientos obtenidos de productos cloro-
fluorurados, calculados respecto al etileno fueron los si-
guientes: - - - - -

10.	$CF_2Cl - CF_2Cl$	95,6%
	$CF_2Cl - CFC1_2$	1,3%
	$CF_3 - CF_2Cl$	1,0%
	CF_2Cl_2	0,1%
	CF_3Cl	1,3%
	CHF_3	0,3%

Ejemplo nº 2

15. Se operó en el mismo reactor, con las mismas moda-
lidades y con el mismo catalizador descrito en el ejemplo 1.

Sobre 675 cc. de catalizador a base de alúmina
fluorurada, de un tamaño comprendido entre 100 y 150 mesh
se hizo pasar una mezcla gaseosa constituida así: - - - - -

20.	Cloro	moles 5,3
	ácido fluorhídrico	" 3,7
	etileno	" 1
	mezcla de hidrocarburos halo- genados de reciclado	" 5,8

25. La mezcla de reciclado tenía la siguiente composi-
ción molar: - - - - -



295137

5.	$CF_2Cl - CFCl_2$	12,0%
	$CF_2Cl - CCl_3$	30,2%
	$CCl_2 = CHCl$	0,4%
	$CCl_2 = CCl_2$	49,9%
	$CFCl_2 - CCl_3$	4,9%
	$CCl_3 - CCl_3$	0,6%

La temperatura de reacción se mantuvo a 455°C y el tiempo de contacto fué de 4 segundos. - - - - -

10. La separación de la mezcla de reciclado, el aislamiento, la purificación y el examen de los productos se efectuaron como se describe en el ejemplo 1. - - - - -

Se constató que las conversiones habían sido las siguientes: - - - - -

15.	etileno	100%
	ácido fluorhídrico	85%
	cloro	95%

Los rendimientos obtenidos de productos clorofluorados, calculados respecto al etileno, fueron los siguientes:

20.	$CF_2Cl - CFCl_2$	81,0%
	$CF_2Cl - CF_2Cl$	15,7%
	$CF_3 - CF_2Cl$	0,4%
	CF_2Cl_2	0,9%
	CF_3Cl	1,2%



205137

Ejemplo nº 3

Se operó como se ha descrito en los ejemplos precedentes. La mezcla de los gases reaccionantes estaba compuesta así: - - - - -

5.	cloro	moles 5,2
	ácido fluorhídrico	" 4,2
	etileno	" 1
	mezcla de hidrocarburos halogenados de reciclado	" 6,1

10. La composición de la mezcla de reciclado fué la siguiente:

	$CCl_3 - CCl_3$	moles 1,6%
	$CCl_2 = CCl_2$	" 42,1%
	$CHCl_2 - CCl_3$	" 0,2%
15.	$CHCl = CCl_2$	" 1,2%
	$CFCl = CCl_2$	" 0,3%
	$CFCl_2 - CCl_3$	" 2,1%
	$CF_2Cl - CCl_3$	" 27,1%
	$CF_2Cl - CFCl_2$	" 24,9%
20.	$CF_2Cl - CF_2Cl$	" 0,1%

La temperatura de reacción fué de 450°C y el tiempo de contacto de 4 segundos.

Se obtuvieron las siguientes conversiones: - - -

25.	etileno	100%
	ácido fluorhídrico	83%
	cloro	96%

Los rendimientos obtenidos de derivados cloro-

2-5137



fluorurados, calculados respecto al etileno fueron los siguientes:

$CF_2Cl - CF_2Cl$	46,3%
$CF_2Cl - CFC1_2$	50,9%
$CF_3 - CF_2Cl$	0,6%
CF_2Cl_2	0,2%
CF_3Cl	1,2%

N O T A

5%
10% Se declaran de novedad y propiedad para España y sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes:

REIVINDICACIONES

15%
20% 1.- Procedimiento para la preparación de derivados halogenados de hidrocarburos alifáticos, en particular de derivados halogenados que contengan fluor de hidrocarburos alifáticos con dos átomos de carbono, caracterizado porque se hace reaccionar una mezcla constituida por etileno o etano, cloro, ácido fluorhídrico y uno o más hidrocarburos halogenados sobre un catalizador de cloruración y/o fluoruración, a una temperatura inferior a aproximadamente 600°C y preferentemente comprendida en el intervalo entre aproximadamente 300 y aproximadamente 500°C con tiempos de contacto inferiores/aproximadamente 30 segundos y preferentemente comprendidos entre aproximadamente 4 y aproximadamente 10 segundos.-

25% 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos hidrocarburos halogenados, en presencia de los cuales se efectúa la reacción, se eligen entre los hidrocarburos con uno o más átomos de carbono que contienen

295137



por lo menos un átomo de halógeno, preferentemente fluor o cloro. - - - - -

5. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los hidrocarburos halogenados, en presencia de los cuales se efectúa la reacción, se eligen entre los productos intermedios, los productos y los subproductos de la reacción de clorofluoruración del etileno y del etano. - - - - -

10. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de por lo menos un gas inerte. - - - - -

15. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dichos hidrocarburos halogenados, en presencia de los cuales se efectúa la reacción, son separados continuamente de la masa de reacción e introducidos en el ambiente de reacción juntamente con los productos que deben reaccionar. - - - - -

6.- "PROCEDIMIENTO PARA LA REPARACION DE DERIVADOS HALOGENADOS DE HIDROCARBUROS ALIFATICOS". - - - - -

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

BARCELONA, 23 DIC 1963

P.A.
[Handwritten signature]
M. CURELL SUÑOL