

3 2669



37 JUL. 1904

PATENTE DE INTRODUCCION

P.D. File 5300-770 & 962

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de preparación de composiciones de hidrocarburos fluorados".

=.=.=.=.=

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

=.=.=.=.=

Este invento se refiere a mezclas de hidrocarburos fluorados de punto de ebullición constante.

La capacidad de refrigeración de un refrigerante dado depende en alto grado del punto de ebullición, los refrigerantes de punto de ebullición in

5.



- ferior ofrecen en general la mayor capacidad para una temperatura dada de evaporador. Este factor, en grado elevado, influye en el proyecto del equipo de refrigeración y afecta la capacidad, necesidades de potencia, tamaño y coste del conjunto. Otro factor importante directamente relacionado con el punto de ebullición del refrigerante, es la temperatura mínima de refrigeración obtenida en el evaporador durante el ciclo de refrigeración; Los refrigerantes de punto de ebullición más bajo, se utilizan para conseguir las temperaturas de refrigeración más reducidas. Por estas razones, se precisan un gran número de refrigerantes de distintas temperaturas de ebullición y de capacidades diferentes para permitir la flexibilidad en el proyecto, y la técnica se enfrenta con el problema de proporcionar nuevos refrigerantes, a medida que se presentan las necesidades de nuevas capacidades y tipos de instalaciones.

- Los hidrocarburos alifáticos inferiores, sustituidos por cloro y fluor son bien conocidos como refrigerantes. Muchos de estos cloro fluor hidrocarburos presentan determinadas propiedades deseadas que comprenden el bajo coste, el bajo volumen específico, la baja toxicidad e inercia química, que han dado por resultado el empleo en gran escala de dichos compuestos, en un gran número de aplicaciones de refrigeración. Los ejemplos de estos compuestos incluyen difluoro diclorometano, punto de ebullición $-29,8^{\circ}\text{C}$, clorodifluorometano, punto de ebullición $-40,8^{\circ}\text{C}$, fluorodi-clorometano, punto de ebullición



- 8,9°C, fluorotriclorometano , punto de ebullición 23,8°C y tetrafluorodichloroetano, punto de ebullición 3,5°C. Aunque estos derivados de cloro y fluor proporcionan un grado adecuado de refrigerantes para muchos fines, sólo muy pocos de ellos tienen un punto de ebullición a temperaturas suficientemente reducidas para ofrecer algún potencial como refrigerante a baja temperatura. Una razón principal para esto es la presencia de los sustituyentes más pesados de cloro, que en general dan por resultado un compuesto de punto de ebullición más elevado que los compuestos correspondientes que contiene predominantemente, fluor o hidrógeno.
- 5.
- 10.

- Un compuesto dotado de un potencial considerable como refrigerante a baja temperatura es el difluorometano, punto de ebullición -51,6°C. Este hidrocarburo fluorado, posee muchas de las propiedades deseadas para usarse en la refrigeración, pero la presencia de 2 átomos de hidrógeno tiende a inducir la inflamabilidad que es objeccionable en algunas aplicaciones a la refrigeración. Aunque los fluorocarbonos de este tipo tienen bajos puntos de ebullición, el número limitado de estos compuestos dotados de las propiedades refrigerantes deseadas tienen puntos de ebullición ampliamente diferentes y dejan de proporcionar un grado satisfactorio de refrigerantes de bajo punto de ebullición de capacidad diferente.
- 15.
- 20.
- 25.

- La actividad creciente en el campo de la criogenia y la refrigeración a bajas temperaturas han dado origen a la necesidad de nuevos refrigerantes
- 30.



a baja temperatura de capacidades distintas de los en la actualidad disponibles.

- Las mezclas de dos componentes refrigerantes de punto de ebullición mínimo utilizadas con anterioridad, han adolecido del inconveniente de que sólo una cantidad muy limitada de composiciones hierven a la temperatura mínima y de que esta temperatura mínima es en general de 1 a 3°C solamente, inferior a la del punto de ebullición del componente de menor punto de ebullición. Se ha descubierto, sorprendentemente que añadiendo monocloropentafluoroetano ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Cl}$), punto de ebullición $-39,1^\circ\text{C}$ a difluorometano, es posible preparar composiciones de punto de ebullición mínimo, dotadas de puntos de ebullición de -57°C e inferiores, o sea más de 5°C inferiores al punto de ebullición del difluorometano. Además, estas composiciones pueden obtenerse en un amplio campo de concentraciones de monocloropentafluoroetano, por ejemplo desde 12,5 ó 13 a 28 ó 28,5 mol %, sobre la base de la composición total. Estas composiciones de difluorometano-monocloropentafluoroetano, pueden emplearse para proporcionar capacidades de refrigeración apreciablemente superiores al difluorometano y representan nuevas composiciones refrigerantes útiles para obtener refrigeración a baja temperatura de capacidad elevada. Además, la inflamabilidad del difluorometano se reduce por mezcla con monocloropentafluoroetano, en grado tal que todas las composiciones comprendidas dentro del orden indicado, son prácticamente ininflamables.
- Los puntos de ebullición de las mezclas



de difluorometano-monocloropentafluoroetano se determinaron experimentalmente utilizando difluorometano y monocloropentaluoroetano, cada uno de una pureza superior al 99,9%. Las mezclas de difluorometano-monocloropentafluoroetano de composición conocida, se prepararon midiéndose sus puntos de ebullición en un tubo adecuado para esta operación aislado por revestimiento de vacío en condiciones de reflujo en mezcla de hielo acetona en seco. Se midieron las temperaturas utilizando un termómetro de resistencia de platino y todas las determinaciones se realizaron por duplicado. Los puntos de ebullición experimentalmente determinados, se corrigieron para una presión atmosférica normal de 760 mm. de mercurio, y se resumen a continuación:

15. Puntos normales de ebullición de un sistema mezcla de $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{C}_2\text{ClF}_5$

	<u>% de moles de C_2ClF_5 en la solución</u>	<u>Punto normal de ebullición $^{\circ}\text{C}$</u>
	0.0	- 51.6
20.	7.4	- 56.1
	12.6	- 57.1
	19.3	- 57.1
	24	- 57.1
	28.2	- 57.0
25.	53.1	- 56.5
	58.1	- 56.4

Los datos demuestran que las composiciones constituidas por difluorometano y alrededor de 13 moles % a 28 moles % de monocloropentafluoroetano,

30. tienen la misma temperatura de ebullición de alrededor



- de $-57,1^{\circ}\text{C}$. La presencia de una amplia gama de composiciones que tienen la misma temperatura de ebullición de $-57,1^{\circ}\text{C}$ representa una depresión relativamente acusada de $5,5^{\circ}\text{C}$ aproximadamente sobre la del componente de difluorometano de bajo punto de ebullición e indican que el difluorometano y el monocloropentafluoroetano son sólo parcialmente miscibles en la gama indicada y forman composiciones que tienen dos fases líquidas. El exámen de las composiciones de 19,3 moles % y 28,2 moles % de monocloropentaluoroetano, demostró la presencia de dos fases líquidas y confirmó la formación de un sistema con fase de dos líquidos mientras que el exámen de la composición de 7,4 moles % de monocloropentafluoroetano, demostró sólo una fase de un líquido único. Se observa que cuando las fases de dos líquidos se hallan presentes, toda la gama de composiciones constituidas por difluorometano y aproximadamente 13 a 28 moles % de monocloropentafluoroetano, hierven a una temperatura prácticamente constante y proporcionan una composición de vapor constante para la composición de fases de dos líquidos que se ha descrito.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Se hicieron después ensayos con composiciones de difluorometano y monocloropentafluoroetano que contienen alrededor de 30 a 33 moles % de monocloropentafluoroetano, habiéndose observado que las mismas forman un azeotropo que hierve a $-57,3^{\circ}\text{C}$ y que las composiciones que contienen de 13,65 moles % de monocloropentafluoroetano, tienen puntos de ebullición que difieren sólo ligeramente (menos de $0,75^{\circ}\text{C}$) del azeo-
- 25.
- 30.



- tropo. A causa de esta variación pequeñísima en el punto de ebullición en la gama de composiciones, no existe fraccionamiento apreciable cuando las composiciones se destilan, lo cual es muy conveniente en una composición para usarse como refrigerante.
5. La inflamabilidad del difluorometano se reduce por mezcla con monocloropentafluoroetano, a un grado tal que las composiciones de este invento son prácticamente no inflamables.
10. Posteriormente, se llevaron a cabo trabajos experimentales, bajo condiciones de control muy cuidadosas, para probar la exactitud del punto de ebullición de los ejemplos citados anteriormente.
15. Los puntos de ebullición de mezclas de difluorometano-monocloropentafluoroetano, se determinaron utilizando difluorometano y monocloropentafluoroetano, cada uno de una pureza del 99,8%. Todos los materiales se secaron sobre P_2O_5 antes del empleo. Se utilizó el método estático para medir los puntos de ebullición de la mezcla. Se destilaron cantidades pesadas de componentes en el interior de un calorímetro de combustión conservándose a temperatura constante en todo momento, mediante un termoestato. Para reducir al mínimo el error de segregación o descomposición, el sistema se mantuvo en todo momento lleno de 50 a 80% de líquido. La presión de vapor se midió directamente por un manómetro de mercurio Wallace & Tierman FA-135 con una exactitud superior a 1 parte en 1.000, y todas las lecturas se corrigieron a la presión atmosférica normal de 760 mm. de mercurio a
- 20.
- 25.



0°C y a la gravedad normal. La temperatura del baño se controló por una aproximación superior a $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ y se midió con un termómetro de resistencia de platino L & N calibrado con respecto a un termómetro de resistencia de platino con certificado del National Bureau of Standards de América. La exactitud de las mediciones de temperatura era de $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$. La temperatura del baño se ajustó hasta que la presión del vapor de la mezcla fué de 1 atmósfera. Los datos del punto de ebullición normal se resumen como sigue:

Puntos de ebullición normal del sistema de mezcla $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$.

	<u>% de moles de $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$ en solución.</u>	<u>Punto de ebullición normal $^{\circ}\text{C}$.</u>
15.	0.0	- 51.75
	6.8	- 55.60
	11.4	- 56.60
	16.8	- 57.05
20.	21.7	- 57.16
	31.3	- 57.26
	60.9	- 56.85
	81.7	- 54.72
	100.0	- 38.7

25. Se realizó una comprobación independiente en la composición azeotrópica por destilación. Se cargaron aproximadamente cantidades equimoleculares de CH_2F_2 y $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$ en un alambique de baja temperatura, de 20 platillos, con dispositivos para obtener muestras desde el recipiente y de la fracción de cabeza.

30.



A -57°C se destiló aproximadamente $1/3$ de la carga inicial. Este producto se introdujo de nuevo en el alambique y se sometió a reflujo hasta establecer el equilibrio. En estas condiciones se tomaron muestras

5. de la fracción de cabeza y del recipiente, y se analizaron por cromatografía en fase de vapor. El análisis concordó dentro del error experimental, y por calibrado de los cromatogramas dió una composición azeotrópica de $32\% \pm 1\%$. El punto de ebullición de

10. esta muestra se determinó en el equipo estático antes descrito, y resultó de $-57,26^{\circ}\text{C}$.

Estos datos de punto de ebullición se representan gráficamente en el dibujo adjunto, en el que el eje vertical de la gráfica indica el punto de ebullición de la composición a 760 mm. de presión, en $^{\circ}\text{C}$. y el eje horizontal representa el porcentaje de moles de monocloropentafluoroetano en la composición. La gráfica indica que el sistema mezcla de difluorometano-monocloropentafluoroetano forma un

15. azeotropo de punto de ebullición mínimo con aproximadamente $30-33$ moles % de $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$. Como indica el dibujo, estos datos establecen una curva que tiene un

20. contorno inferior relativamente plano, que demuestra que existe una serie de composiciones de mezclas que

25. tienen puntos de ebullición que varían sólo ligeramente desde el mínimo de $-57,3\%$ de las composiciones con 30 a 33% de $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$. La curva A representa que esta variedad está constituida por composiciones de mezclas que contienen alrededor de $13-65\%$ incluso

30. de $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$.



- Para el empleo más ventajoso del refrigerante, es conveniente y se prefiere emplear mezclas prácticamente de la composición azeotrópica de 30-33% de C_2F_5Cl , si el objeto es evitar incluso las menores diferencias en la composición líquida y en vapor. Sin embargo, dado que no existe diferencia apreciable en el punto de ebullición, en las composiciones del orden de 25 a 35% de C_2F_5Cl , para un trabajo general de primera clase, se prefieren estas composiciones.
5. En casos en que las exigencias del trabajo son menos rígidas, se prefieren composiciones del orden de 15-55% de C_2F_5Cl , todas ellas de punto de ebullición de $-57^{\circ}C$. o próximo a esta temperatura, que resultan eminentemente adecuadas ya que todas estas composiciones tienen una diferencia de puntos de ebullición de $0,25^{\circ}C$.
10. Aparte del empleo de las indicadas cantidades de difluorometano y monocloropentafluoroetano, la preparación de las composiciones a que este invento se refiere, no precisa procedimientos especiales, el difluorometano y el monocloropentafluoroetano empleados han de ser prácticamente puros, con preferencia con una pureza mínima del 99%, y no deben contener sustancias de ninguna clase que afecten perjudicialmente las características de ebullición de las composiciones de las mezclas o su utilización como refrigerante.
15. Las composiciones a que este invento se refiere, pueden utilizarse en equipo de refrigeración de tamaño reducido, que funcione a temperaturas

20. Aparte del empleo de las indicadas cantidades de difluorometano y monocloropentafluoroetano, la preparación de las composiciones a que este invento se refiere, no precisa procedimientos especiales, el difluorometano y el monocloropentafluoroetano empleados han de ser prácticamente puros, con preferencia con una pureza mínima del 99%, y no deben contener sustancias de ninguna clase que afecten perjudicialmente las características de ebullición de las composiciones de las mezclas o su utilización como refrigerante.
25. Las composiciones a que este invento se refiere, pueden utilizarse en equipo de refrigeración de tamaño reducido, que funcione a temperaturas

30. Aparte del empleo de las indicadas cantidades de difluorometano y monocloropentafluoroetano, la preparación de las composiciones a que este invento se refiere, no precisa procedimientos especiales, el difluorometano y el monocloropentafluoroetano empleados han de ser prácticamente puros, con preferencia con una pureza mínima del 99%, y no deben contener sustancias de ninguna clase que afecten perjudicialmente las características de ebullición de las composiciones de las mezclas o su utilización como refrigerante.



del evaporador de alrededor de -15°C . e inferiores, hasta por debajo de $-70-80^{\circ}\text{C}$.

- Las composiciones de este invento poseen las propiedades refrigerantes deseadas, incluyendo
5. el bajo coste, el volumen reducido, la carencia de toxicidad y la inercia química. En efecto, estas composiciones combinan las valiosas características refrigerantes de los hidrocarburos clorofluorados con la elevada capacidad, y las propiedades de bajo punto
 10. de ebullición del difluorometano. Las propiedades de punto de ebullición prácticamente constante de las mezclas que contienen 13-65 % de $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$ proporcionan una variedad apreciable de composiciones adecuadas para usarse los tipos de refrigeración en los que el
 15. enfriamiento se realiza por condensación y evaporación subsiguiente del refrigerante en la proximidad de un cuerpo a enfriar. Como refrigerantes, estas composiciones pueden usarse también en el caso especial conocido en la técnica para proporcionar capacidad
 20. adicional cuando se precise, en equipo proyectado para difluorometano o refrigerantes de capacidad equivalente. Se observará que el sistema de mezclas descrito en esta Memoria, puede usarse también para otros fines incluyendo los de medio de transmisión
 25. térmica, dieléctrico gaseoso, disolvente a baja temperatura y fluido para potencia.

- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposi-
- 30.

31 JUL 1964



ciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita

5. Patente de Introducción por 10 años en España: "Procedimiento de preparación de composiciones de hidrocarburos fluorados"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento de preparación de composiciones de hidrocarburos fluorados, de bajo punto de ebullición adecuadas para usarse como refrigerante, caracterizado por mezclarse difluorometano y monocloropentafluoroetano, en proporciones tales que la composición tengan un punto de ebullición de 15. aproximadamente -57°C .

20. 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado por usarse monocloropentafluoroetano suficiente para proporcionar de 13 a 65 moles% de monocloropentafluoroetano en la composición resultante.

25. 3ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado por utilizarse monocloropentafluoroetano suficiente para proporcionar de 15 a 55 moles% de monocloropentafluoroetano en la composición resultante.

4ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado por utilizar monocloropentafluoroetano suficiente para proporcionar de 25 a 35 moles% de monocloropentafluoroetano en la composición resultante.

30. 5ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª,

302669



1964

caracterizado por utilizarse monocloropentafluoroetano suficiente para proporcionar de 30 a 33 moles% de monocloropentafluoroetano en la composición resultante.

5. 6ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado por usarse monocloropentafluoroetano suficiente para proporcionar de 13 a 28 moles% de monocloropentafluoroetano en la composición resultante.
10. 7ª.- Procedimiento de preparación de composiciones de hidrocarburos fluorados; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo adjunto.
15. Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

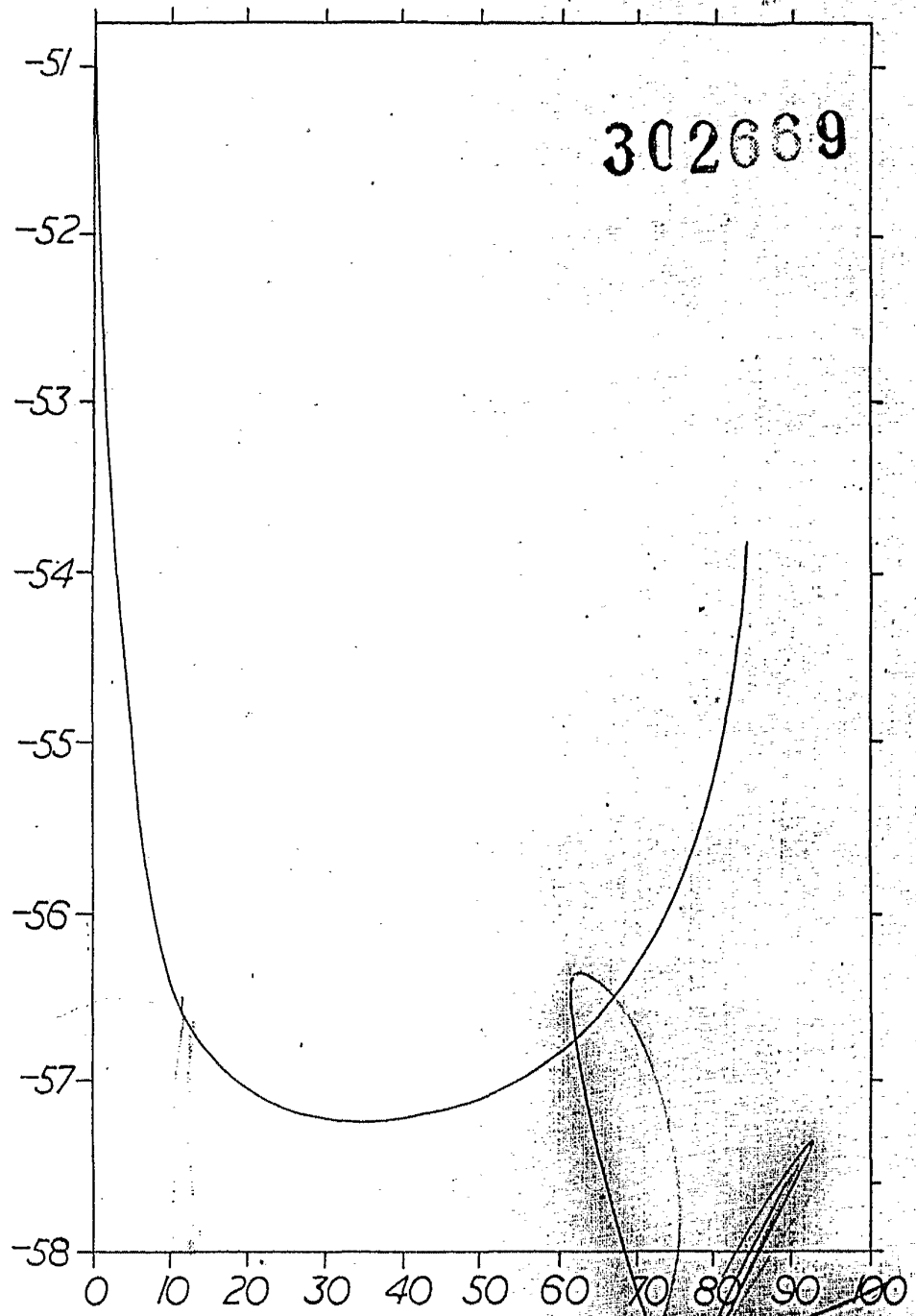
Madrid,

31 JUL 1964

ALLIED CHEMICAL CORPORATION,

J. GOMEZ ACEBO Y MODER

ESCALA VARIABLE



31 JUL 1964
Med. 31
J. GONZALEZ ACEBO Y MORA
E. R.

**POOR
QUALITY**