

304443

PATENTE DE INVENCION.

P.D. File 5300-843.

Your Order No. FA/17475



Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la producción de clorotri-
fluoroetileno"

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

Este invento se refiere a la fabricación de 1,1,2-trifluoro-2-cloroetileno, $\text{CClF}=\text{CF}_2$, un monómero comercialmente importante.

La producción de clorotrifluoroetileno, se efectúa usualmente por la reducción de -



304443

$\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ mediante polvo de cinc en presencia de solventes anhidrosos tales como acetamida, 2-etilhexanol, y etanol. Dado el evidente inconveniente de costo que

5. lleva consigo el uso de cinc y de los solventes orgánicos anhidrosos, que resultan caros, se han hecho varias propuestas para la producción de clorotrifluoroetileno mediante una reacción catalizada de $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ con hidrógeno. En los métodos catalíticos conocidos, se han sugerido para su uso como catalizadores diversos metales y compuestos metálicos con inclusión del óxido de cromo y de los óxidos de cobre-cromo. Sin embargo los catalizadores de óxido de cromo requieren usualmente temperaturas de reacción relativamente elevadas, y los catalizadores de óxido de cobre-cromo poseen una buena actividad inicial pero una vida relativamente corta.
- 10.
- 15.

- Se ha comprobado ahora que un componente alcalino-térreo añadido, tal como óxido de bario, promueve la actividad y aumenta sensiblemente la vida de los catalizadores basados en óxido de cobre-cromo. Además, los nuevos catalizadores, que en base a su constitución podría haberse esperado produjeran una adición de hidrogeno a los compuestos orgánicos, sorprendentemente no sólo efectúan mediante el hidrógeno la extracción de cloro de determinados materiales de partida clorofluorocarbónicos, sino que no causan, por otra parte saturación de los productos deseados no saturados.
- 20.
- 25.

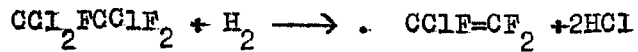
- Así pues, el presente invento, proporciona un procedimiento para fabricar clorotrifluoroetileno
- 30.



304443

que comprende el calentamiento de una mezcla de $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ e hidrógeno a $325-425^\circ\text{C}$. en presencia de un catalizador de óxido cúprico de óxido de metal cromo-alcalino-térreo. La reacción es fácilmente regulable y puede llevarse a efecto en la fase gaseosa a presión ordinaria y a temperaturas relativamente bajas. La reacción mayor que se produce es la siguiente:

5.



10.

Los gases que abandonan la zona de reacción que contienen el deseado CClF=CF_2 y algo de CHF=CF_2 con algún hidrógeno no reaccionado y material inicial $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ pueden trabajarse por métodos ordinarios para recuperar el clorotrifluoroetileno.

15.

Los catalizadores de deshidrocloración empleados en el procedimiento objeto del invento pueden considerarse como cromitas de cobre promovidas por óxido de metal alcalino-térreo (incluido el magnesio). Habitualmente, el metal alcalino-térreo será

20.

el bario o el calcio, prefiriéndose el bario. Estos catalizadores están constituidos en general mediante precipitación a partir de soluciones que contienen dicromato amónico, sales solubles de cobre y el metal alcalino-térreo, bario por ejemplo. Se descomponen o se inflama el precipitado a elevadas temperaturas, para liberar el nitrógeno y el agua del cromato amónico precipitado, y se somete después a tratamiento

25.

térmico a elevadas temperaturas en presencia de hidrógeno. En los ejemplos que figuran más adelante

30.

se dan los catalizadores representativos y los proce

304443



- dimientos para constituirlos. Pueden, por ejemplo ser -
preparados estos catalizadores mediante coprecipitación -
de los hidróxidos de cobre y de bario con cromato amóni-
co, o a partir de soluciones de dicromato amónico y los
5. nitratos de cobre y bario por adición de una solución -
de hidróxido amónico, seguido en ambos casos de filtra-
do, lavado y secado de la pasta de filtrado. La pasta -
de filtrado comprende probablemente un complejo de for-
mula:
10. $Ba(OH)_2 \cdot 2Cu(OH)NH_4CrO_4$. Puede también utilizarse car-
bonato amónico como agente precipitador, en cuyo caso -
la pasta de filtrado comprenderá un complejo de carbona-
tos de bario-amonio-cromo. Se inflama y descompone en
15. óxidos la pasta de filtrado inicial, con liberación de
nitrogeno y agua, calentando al aire, a fin de evitar -
una violenta evolución gaseosa, durante varias horas a
temperaturas que suben gradualmente hasta 320-350°C. El
material descompuesto puede granularse, conformarse en -
píldoras o recibir cualquier otra forma física desea -
20. ble. Antes de usarse como catalizador, puede situarse el
material en el reactor y someterse al tratamiento termi-
co en presencia de una corriente de hidrogeno mien-
tras se eleva lentamente la temperatura durante -
un período de tiempo importante, por ejemplo, de 3 a 5
25. horas, hasta llegar, digamos, a 300-400°C. Con el fin
de impedir una elevación de temperatura excesiva y un
sobrecalentamiento local, puede diluirse el hidrogeno -
con nitrógeno u otro gas inerte. El material cataliti-
co, tanto antes como después del tratamiento con hidró -
30. geno es negro o castaño oscuro, y no se produce cam-



304443

- bio importante en el color incluso después de haber sido utilizado el material como catalizador. En el catalizador terminado, el cromo se encuentra en forma de óxido, que se estima es Cr_2O_3 , y el bario parece presentar la forma de BaO . La forma exacta del cobre en el catalizador terminal, esto es, después del tratamiento por hidrógeno, no se conoce. Si bien durante el tratamiento por hidrógeno a temperaturas elevadas, parece que el cromo y el bario permanecen en las formas no reducidas, Cr_2O_3 y BaO , el grado de reducción, si es que existe, del óxido de cobre no se conoce. Sobre la base del color esencialmente negro del catalizador terminado, en contraste con el color rojo de los catalizadores de óxido de cobre-cromo conocidos que contienen cobre metálico, hay base suficiente para concluir que el cobre del presente catalizador se conserva en estado divalente, creyéndose que la presencia del metal alcalino-térreo inhibe o retrasa la reducción del óxido de cobre al metal. Dada la condición desconocida del cobre, los materiales empleados como catalizadores en la práctica de esta invención se citan aquí como compuestos de cobre-óxidos de cromo-bario.
- Pueden emplearse en la fabricación de los nuevos catalizadores cantidades variables de sales de cobre, cromo y bario, y los contenidos de cobre (Cu), cromo (Cr) y bario (Ba) en los catalizadores acabados pueden variar en un grado relativamente importante. En los catalizadores terminados, la razón de peso de Ba a Cr y a Cu puede variar considerablemente, en general dentro de los límites 1:1,5:1,5 a 1:8:9, y de preferen
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



cia, en los límites de 1:2:2 a 1:6:7.

- Puede usarse el catalizador en conjun -
ción con bases de soporte adecuadas, tales como -
fluoros alcalino-térreos, fluoro de magnesio, u óxi -
dos refractarios tales como sílice, alúmina y magne -
sia. Se pueden mezclar soportes porosos con los pre -
cipitados iniciales, secarse y descomponerse la ma -
sa resultante, y reducirse con hidrógeno el mate -
rial así preparado, en el reactor, según se ha des -
crita. Las cantidades de material vehículo pueden -
variar entre 0,1-10, y preferentemente entre 0,1-
1,0, respecto al peso del componente catalítico de
óxido de cobre-cromo óxido-bario combinado. En to -
dos los catalizadores, el componente Cr_2O_3 es una
forma altamente activa de óxido de cromo resultante
de los procesos de preparación descritos, en los -
que antes de usarse como catalizador, se calienta -
el material que contiene el Cr_2O_3 , a temperaturas -
no superiores a 400-425°C. es decir a temperaturas
por encima de las cuales el óxido de cromo se con -
vierte con mayor facilidad cada vez en una forma no
activa. Los catalizadores muestran una alta activi -
dad inicial con una disminución no perceptible en -
su actividad después de 50 horas de uso continuo.
- Un aparato adecuado para el procedimiento
objeto del invento comprende de preferencia un reac -
tor tubular, hecho de níquel o de otro material -
apropiado tal como de acero Inconel, Monel o inoxi -
dable, montado en un horno provisto de medios para
mantener la zona de reacción en el reactor a la tem

304443



peratura elevada que se desea. El reactor puede incluir pasos de admisión para la introducción de cantidades reguladas de hidrógeno y $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ vaporoso, y puede estar provisto de una salida del producto reaccional que comunique directamente con el paso de entrada de un sistema de recuperación del producto.

La temperatura a la cual puede llevarse a efecto la reacción será de 325 a 425°C., preferentemente 350-400°C. A temperaturas inferiores a 325°C. se obtiene una reacción pequeña o ninguna en absoluto, mientras que a temperaturas superiores a unos 425°C., no se producen ventajas, y se dá un notable aumento en la rotura térmica del $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ con formación de subproductos no deseados.

El hidrógeno y el reactivo de $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ pueden mezclarse en cualquier proporción que se desee. El hidrógeno deberá estar presente en una cantidad suficiente por lo menos para reaccionar con una proporción importante del material inicial, formando así una cantidad importante de $\text{CClF}=\text{CF}_2$. Puede emplearse un exceso de hidrógeno o proporciones equimoleculares. De ordinario, la cantidad de hidrógeno será de 0,75-1,25 moles por mol de $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$. Cuando se trata de producción en gran escala, resulta ventajoso y preferible ajustar las proporciones de los reactivos, las temperaturas de reacción y los tiempos de permanencia de modo tal que el hidrógeno reaccione sensiblemente por entero, y por ello se prefiere utilizar algo menos que proporciones

304443



equivalentes de hidrógeno, incluso si se hace necesario un nuevo ciclo de cantidades mayores de $\text{CCl}_2\text{CClF}_2$.

- El tiempo de contacto puede variar considerablemente entre 0,1 y 50 segundos, y preferentemente entre 5 y 10. El grado de reacción a las temperaturas especificadas suele ser muy rápido, de modo que el tiempo de contacto no es particularmente crítico y, dependiendo de las condiciones particulares de la operación, puede determinarse mediante un proceso de prueba.
- 5.
- 10.

- Aun cuando pueden emplearse presiones sub-atmosféricas o super-atmosféricas, el invento presenta la ventaja de que puede llevarse a la práctica a una presión prácticamente atmosférica, lo cual es preferible. Quede entendido que en la práctica de los procesos de fase gaseosa del tipo general aquí descritos, esto es, procesos en los cuales se hace pasar una corriente de gas sucesivamente por los sistemas de reacción y de recuperación del producto para todo fin práctico, durante la propia reacción, se considera que la presión debe ser sustancialmente atmosférica. Realmente, sin embargo, las presiones en tales sistemas son positivamente suficientes para lograr corrientes de gas comercialmente satisfactorias a través del aparato. Así, pues, dependiendo de factores tales como el diseño del aparato, el espacio de gas libre en el reactor, y el tiempo de contacto deseado, las presiones reales en los sistemas de la clase aquí
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

304443



considerada pueden variar de 0,14 a 0,7-1,05 Kg., aproximadamente por centímetro cuadrado, y por consiguiente las operaciones de este tipo quedan incluidas en la designación de presión sustancialmente atmosférica.

5. Los productos que abandonan la zona de reacción comprenden el deseado $\text{CClF}=\text{CF}_2$ y algún $\text{CHF}=\text{CF}_2$ junto con cualquier $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ no reaccionado y posiblemente algo de hidrógeno. Los gases que salen del reactor pueden ser purificados con agua para extraer HCl y HF, pasados a través de una solución acuosa de NaOH para suprimir las trazas de ácido residual, y secados, por ejemplo, con CaCl_2 . Las porciones orgánicas de la salida del reactor pueden aislarse mediante un enfriamiento adecuado, como por ejemplo en un condensador de acetona- CO_2 sólida. Por este procedimiento el hidrógeno no reaccionado atraviesa el condensador en tanto que los materiales orgánicos quedan condensados en el mismo. El producto $\text{CClF}=\text{CF}_2$ puede recuperarse del condensado mediante destilación fraccional.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los siguientes Ejemplos ilustran la invención. Se dan las conversiones y productos en porcentaje por mol. Las conversiones se han obtenido dividiendo los moles de material orgánico de partida consumido por lo moles del material de partida alimentado, multiplicado por 100; y los productos, basados en el material inicial convertido en otros productos, se han obtenido dividiendo los
- 25.
- 30.



moles del producto buscado por los moles del material inicial consumido, multiplicado por 100.

EJEMPLO 1.

- Este ejemplo ilustra la preparación de un catalizador típico de óxido de cobre-cromo óxido-bario adecuado para ser utilizado en la práctica del invento. Se tomaron aproximadamente 900 ml. de agua que contenían 260 g. de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y 31 g. de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ a aproximadamente 80°C. y se le añadieron, agitando unos 900 ml. de solución acuosa que contenía 151 g. de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y 225 ml. de hidróxido amónico al 28 %. El precipitado resultante que comprendía un complejo de hidróxidos de cobre y de bario y cromato amónico, se filtró. Se prensó la pasta, se secó por absorción, se secó después en un horno a unos 80°C. durante 12 horas y se pulverizó por un tamiz "United States Standard", en calibre aproximado de 8-10 (orificio del tamiz 2,38-2 mm). Este material granular fué descompuesto mediante calentamiento al aire libre, de modo que se evitara una reacción violenta, a una temperatura de 320-340°C. mientras se agitaba. Se continuó la descomposición, con evolución de nitrógeno y agua, hasta que cambió el color del material del anaranjado al castaño y al negro. Al cesar la evolución del gas, el material contenido era en peso: CuO , 43 % aproximadamente; Cr_2O_3 , 46 %; BaO , 9,1 %. La proporción Ba a Cr a Cu en peso era de aproximadamente 1:5:4,7. Se redujo el material a píldoras de una dimensión aproximada de 3,2 por 3,2 mm. Aproximadamente 120 ml. de material en píldoras fué cargado en un reactor tubular



de alúndum de un diámetro interno de 15,9 mm, se calentó externamente en 76 cm. de longitud mediante un horno eléctrico provisto de un control automático de temperatura, disponiéndose el material en una longitud central del reactor de 56 cm. Se calentó el material durante 4 horas a temperaturas gradualmente aumentadas de 150 a aproximadamente 400°C. en una corriente de hidrógeno. La razón Ba a Cr a Cu en peso, del catalizador terminado era la misma que antes del tratamiento por hidrógeno, esto es aproximadamente 1:5:4,7. El material catalizador quedó listo para su uso.

EJEMPLO 2.

El catalizador empleado, antes del tratamiento por hidrógeno, presentaba la forma de píldoras de 3,2 por 3,2 mm. y contenía, en peso: CuO, 41 %; Cr₂O₃, 47,2 %; y BaO, 11,8 %. La razón Ba a Cr a Cu, en peso, era de aproximadamente 1:3:3,1. Se preparó este material por un procedimiento similar al descrito en el Ejemplo 1. Se cargaron unos 100 ml. del material en píldoras dentro del reactor del Ejemplo 1, y se trataron en el reactor calentando durante unas 5 horas a temperaturas gradualmente elevadas de 150 a 375°C., en presencia de una corriente de hidrógeno. La razón en peso Ba a Cr a Cu del catalizador terminado era la misma que antes del tratamiento por hidrógeno. Se mantuvo la temperatura interna del reactor a aproximadamente 375°C. Se pasó una mezcla vaporosa consistente en 384 g. (2,06 m.) de CFC₁CF₂Cl (p.e. 47,7°C.) y aproximada



- mente 2,5 m. (60 litros) de hidrógeno al reactor, y a través del mismo, a una velocidad y volumen sensiblemente constantes durante un período de unas 6,25 horas, siendo el tiempo de contacto de unos 9 segundos. Los productos de salida del reactor se pasaron a través de un depurador de agua para extraer la mayor parte del HCl y HF, a través de una solución de NaOH al 10 % para extraer las trazas residuales de ácido, a través de una torre de secado de CaCl_2 , y, finalmente, a un condensador enfriado por CO_2 acetona sólida, donde se condensaron y recogieron los productos orgánicos, pasando a su través el hidrógeno no reaccionado. La destilación fraccional de los 284 g. de líquido del condensador frío dió como resultado la recuperación de 121 g. (1,04 m.) del deseado $\text{CFCl}=\text{CF}_2$ (p.e. min. 26,2°C.); 1 g. (0,01 m) de $\text{CHF}=\text{CF}_2$ (p.e. min. 62°C); y 155 g. (0,83 m.) de $\text{CFCl}=\text{CF}_2$. La conversión de material inicial orgánico en otros productos fué de aproximadamente 59,5 %; y el producto de $\text{CFCl}=\text{CF}_2$, sobre la base del material inicial orgánico convertido, fué de aproximadamente 85 %.

EJEMPLO 3.

- El catalizador empleado, antes del tratamiento por hidrógeno, presentó la forma de píldoras de 3,2 x 3,2 mm., y contenía en peso un 19,5 % aproximadamente de aglutinante de silicato sódico; CuO, 33 %; Cr_2O_3 , 38 %; BaO, 9,5 %. La razón de peso de Ba a Cr a Cu era de aproximadamente 1:1:3,1. Este material fué preparado por un procedimiento similar



- al del Ejemplo 1. Se redujeron las píldoras con una corriente de hidrógeno y nitrógeno a aproximadamente 150-350°C, y después con hidrógeno solo a 350°C. durante unas 5 horas. La razón en peso de Ba a Cr a
5. Cu, en el catalizador terminado fué la misma que antes del tratamiento por hidrógeno. Durante un período de unas 45 horas, se cargaron $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ e hidrógeno en el reactor en una razón de moles de 1:1 - aproximadamente, y se mantuvo la temperatura del -
10. reactor en aproximadamente 375°C. En este intervalo se produjo $\text{CClF}=\text{CF}_2$, y durante las últimas 43 horas del proceso, las conversiones presentaron un - porcentaje del 42-65%, con un promedio aproximado - del 52 %. Después de la operación sostenida durante
15. 45 horas, se reaccionó una mezcla vaporosa consistente en 320 g. (1,7 m.) de $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ y 1,7 m. - (41 litros) de hidrógeno, durante un período de 6,5 horas, a una temperatura de 375°C., según descrito más arriba. Al hacer la destilación fraccional de
20. los 265 g. del condensado recogido en el condensador frío de CO_2 -acetona sólida, se obtuvieron aproximadamente 78 g. (0,67 m.) de $\text{CFCl}=\text{CF}_2$; 2 g. - (0,025 m.) de $\text{CHF}=\text{CF}_2$; y aproximadamente 175 g. - (0,94 m.) de $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ no reaccionado. La conver-
25. sión de material orgánico inicial convertido, fue de un 88%.

EJEMPLO 4.

El catalizador empleado, antes del tratamiento por hidrógeno, presentaba la forma de píldoras de 4,8 x 3,2 mm. y contenía en peso un 6 % -



- aproximadamente de un aglutinante de látex de polivi
nilacetato; CuO, 42 %; Cr₂O₃, 40 %; y BaO, 12,0 %. -
La razón en peso de Ba a Cr a Cu era de aproximada -
mente 1:2,5:3,1. Este material se preparó por un pro
5. cedimiento similar al del Ejemplo 1. Se cargaron -
aproximadamente 100 ml. de catalizador en píldoras -
en el reactor, y se trataron en el mismo con una co
rriente de hidrógeno a la temperatura de aproximada
mente 150-375°C. durante unas 5 horas. La razón en -
10. peso de Ba a Cr a Cu del catalizador terminado era
la misma que antes del tratamiento por hidrógeno. Se
hizo reaccionar una mezcla vaporosa consistente en
195 g. (1,04 m.) CFC1₂CF₂Cl y 1,91 moles (44 li -
tros) de hidrógeno, durante un período de unas 4,75
15. horas, a una temperatura de unos 375°C. prácticamen
te según se ha descrito en el Ejemplo 2. Al efec -
tuar la destilación fraccional de los 139 g. del con
densado recogido en el condensador de CO₂ sólido, se
obtuvieron aproximadamente 57 g. (0,49 m.) de CFC1=
20. CF₂; y aproximadamente 75 g. (0,40 m.) de CFC1₂CF₂Cl
no reaccionado. La conversión del material inicial -
fué de aproximadamente 47,5 %, y el producto de -
CClF= CF₂, sobre la base del material orgánico ini -
cial convertido, fué de aproximadamente el 77 %.
25. En todos los procesos de los Ejemplos -
2-4, la presión del reactor fue de unas 1,4 Kg/cm².
es decir, prácticamente la presión atmosférica. En
ninguno de los procesos se reveló ninguna cantidad -
de CF₂=CF₂ en el producto.
- 30.

N O T A

3044432



- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas 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 de América con fecha 1 de Octubre de 1963 bajo el número 312.851 acogiéndose, por lo 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
5. "Procedimiento para la producción de clorotrifluoroetileno", caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª.- "Procedimiento para la producción de clorotrifluoroetileno" mediante la reducción de $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$, caracterizado por el hecho de calentarse una mezcla de $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ e hidrógeno a 325-425°C., en presencia de un catalizador de óxido de metal cromo-alcalinotérreo de óxido de cobre.
15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se utiliza como catalizador un óxido de cobre de óxido de cromo-bario.
20. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de utilizarse un catalizador que posee una razón en peso de Ba:Cr:Cu de 1:1,5:1,5 a 1:8:9.
- 25.
- 30.

304443



4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 3ª, caracterizado por el hecho de utilizarse un catalizador que posee una razón en peso de Ba:Cr:Cu de 1:2:2 a 1:6:7.

5. 5ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a la 4ª, caracterizado por el hecho de que se calienta la mezcla hasta una temperatura de 350-400°C.

10. 6ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a la 5ª, caracterizado, por el hecho de emplearse 0,75-1,25 moles de hidrógeno por mol de CCl_2FCClF_2 .

15. 7ª.- "Procedimiento para la producción de clorotrifluoroetileno"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

26 SEP 1964

ALLIED CHEMICAL CORPORATION,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI