



PATENTE DE INVENCION

P.D. File 5300-832

Your Order Nº FA/17516

**304444**

*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento para la obtención de tetrafluoroetileno"

-----

*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 fabricación del tetrafluoroetileno,  $CF_2=CF_2$ , un importante monómero comercial.

Hasta ahora, el tetrafluoroetileno se ha  
5. obtenido por dechloración con cinc del 1,2-diclorotetra-

30 14



5. fluorocetano,  $CF_2ClCF_2Cl$ , o por pirolisis del monoclorodifluorometano. El primer procedimiento es antieconómico debido al alto precio del cinc, mientras que el último implica la desventaja de la necesidad de utilizar temperaturas relativamente altas, v.g., 600-650°C. y aún mayores.

10. Los catalizadores de óxido de cobre-cromo se han usado para llevar a efecto la reacción del hidrógeno con ciertas materias orgánicas de carbono-flúorcloro, para obtener otros clorofluorocarbonos diversos. No obstante, los catalizadores de óxido de cobre-cromo conocidos tienen una buena actividad inicial pero una duración catalítica relativamente corta. Se ha hallado que la adición de un  
15. componente alcalino-térreo, tal como el óxido de bario, promueve la actividad y aumenta sensiblemente la duración de dichos catalizadores. Asimismo, se ha averiguado que los nuevos catalizadores, que por  
20. razón de su constitución se podría haber esperado que causaran la adición de hidrógeno en los compuestos orgánicos, no solamente llevan a cabo la eliminación de cloro por el hidrógeno de ciertas materias de iniciación de clorofluorocarbono, sino que también efectúan perfluoración de ciertas materias orgánicas de iniciación y no causan saturación en  
25. los productos que se desean no saturados.

30. El invento proporciona, por consiguiente, un procedimiento para obtener tetrafluoroetileno que comprende el calentamiento de una mezcla de  $CF_2ClCF_2Cl$  e hidrógeno a 350-450°C. en presencia de

304444



-3-

5. un catalizador de óxido de cobre de óxido de metal alcalino-térreo-cromo. La reacción es una reacción catalítica toda en fase de gas, fácilmente regulable, que puede realizarse a presión ordinaria y a una temperatura relativamente baja. La principal reacción aparece como:



10. Los gases que se desprenden de la zona de reacción, conteniendo el deseado  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  y algo de  $\text{CFCl}=\text{CF}_2$  con algo de hidrógeno sin reaccionar y materia de iniciación  $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$ , pueden trabajarse con métodos ordinarios para recuperar el tetrafluoretileno.

15. Los catalizadores de dehidrocloración empleados en el procedimiento de este invento pueden considerarse como cromitas de cobre promovidas por óxido de metal alcalino-térreo (incluyendo magnesio). Normalmente el metal de tierra alcalina es bario o calcio, siendo el bario preferido. En
20. general, estos catalizadores se obtienen por precipitación de soluciones que contienen dicromato de amonio, sales solubles de cobre y el metal alcalino-térreo, v.g., bario. El precipitado se descompone o enciende a temperaturas elevadas, para liberar
25. el nitrógeno y el agua del cromato de amonio precipitado, y entonces se somete a tratamiento de calor a elevadas temperaturas en presencia de hidrógeno. La fabricación representativa del catalizador se describe en los ejemplos que se darán más

304444

26



-4-

- adelante. Por ejemplo, los catalizadores pueden prepararse por precipitación de hidróxidos de cobre y bario con cromato de amonio, o a partir de soluciones de dicromato de amonio y los nitratos de cobre y bario añadiendo una solución de hidróxido de amonio, seguido en ambos casos del filtraje, lavado y secado de la torta de filtro. La torta de filtro comprende probablemente un complejo de fórmula  $Ba(OH)_2 \cdot 2Cu(OH)NH_4CrO_4$ . También se puede usar carbonato de amonio como agente precipitante en cuyo caso la torta de filtro comprende un complejo de carbonato de bario, carbonato de cobre y cromato de amonio. Se enciende la torta de filtro y se descompone en óxidos, con liberación de nitrógeno y agua, mediante calentamiento al aire para evitar una evolución violenta del gas, durante varias horas a temperaturas que vayan subiendo gradualmente hasta alcanzar los 320-350°C. La materia descompuesta puede hacerse granulada, prensada en píldoras, o bien dársele cualquier otra forma deseada. Antes de usarse como catalizador, la materia puede colocarse en el reactor para ser usada consiguientemente para la catálisis, y se somete a tratamiento de calor en presencia de un chorro de hidrógeno mientras se hace ir aumentando poco a poco la temperatura durante un período sensible de tiempo, v.g., 3 a 5 horas, hasta alcanzar, digamos, 300-400°C. Para evitar un aumento excesivo de temperatura y un recalentamiento local, el hidrógeno puede diluirse con nitrógeno u otro gas inerte. La materia catalítica tanto antes
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

304444



-5-

- como después del tratamiento con hidrógeno tiene un color marrón oscuro o negro, no existiendo un cambio sensible de color ni aún después de haberse usado como catalizador. En el catalizador acabado,
5. el cromo se encuentra en forma de óxido, creyéndose que sea  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , y se supone que el bario se halle en forma de  $\text{BaO}$ . La forma exacta del cobre en los catalizadores acabados, v.g., después de tratamiento con hidrógeno no es conocida. Durante
10. el tratamiento de hidrógeno a elevadas temperaturas, parece ser que el cromo y el bario permanecen en sus formas irreducibles  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{BaO}$ , mientras que se desconoce la extensión de reducción del óxido de cobre, si existe alguna. Basándonos en el
15. color sensiblemente negro del catalizador acabado, que se distingue del color rojo de los catalizadores conocidos de óxido de cromo-cobre que contienen cobre metálico, tenemos un fuerte apoyo para la tesis de que el cobre del catalizador queda retenido en estado divalente, creyendo que la presencia
20. de metal alcalino-térreo inhibe o retarda la reducción del óxido de cobre a metal. En vista de que las condiciones del cobre se desconocen, los materiales empleados como catalizadores en la puesta
25. en práctica de este invento se denominan como compuestos de óxido de cobre o de óxido de cromo-bario.
30. Se pueden emplear para hacer los nuevos catalizadores cantidades variables de sales de cobre, cromo o bario, variando en forma correspondiente



dientemente sensible el grado o alcance del contenido en los catalizadores acabados de cobre como Cu, Cromo como Cr y Bario como Ba. En los catalizadores acabados la proporción de peso de Ba a Cr a Cu puede variar considerablemente, generalmente dentro de la escala de 1:1.5:1.5 a 1:8:9 y aún más aproximado en la escala de 1:2:2 a 1:6:7.

5. El catalizador puede usarse en unión de apoyos tales como fluoruros alcalino-térreos, fluoruro de magnesio u óxidos refractarios como sílice, alúmina y magnesia. Se pueden utilizar soportes porosos mezclados con los precipitados iniciales, secando y descomponiendo la masa resultante, y preparando la materia reduciéndola con hidrógeno en el reactor en la forma descrita. Las cantidades de materia portadora pueden variar el peso de los componentes catalíticos de óxido de cobre-cromo óxido-bario combinados en el grado de 0,1-10 y preferiblemente de 0,1-0,1. En todos los catalizadores el componente  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se halla en forma de óxido de cromo altamente activa, que resulta del procedimiento de preparación descrito en el que, antes de usarse como catalizador, la materia que contiene el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se calienta a temperaturas que no excedan de 400-425°C., v.g., las temperaturas mencionadas a las que el óxido de cromo se convierte progresivamente y en aumento a una forma inactiva. Los catalizadores muestran una alta actividad inicial sin disminución perceptible después de 50 horas de uso continuo en las reacciones del tipo que aquí se
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



describen.

- Los aparatos apropiados para el procedimiento del presente invento comprenden preferiblemente un reactor tubular, hecho de níquel o de cualquier otro material apropiado tal como Inconel (Marca registrada - aleación de níquel y cromo - 80% níquel, 13% cromo, 6,5% hierro), metal monel (aleación de níquel y cobre) o acero inoxidable, montado en un calorífero provisto de dispositivos para mantener en
- 5.
- 10.
- 15.
- el reactor la zona de reacción a la deseada temperatura elevada. El reactor puede incluir tomas de entrada para la admisión de cantidades reguladas de hidrógeno y  $CF_2ClCF_2Cl$  vaporoso, y puede estar provisto de una salida para el producto de la reacción conectada directamente con la toma de un sistema para la recuperación del producto.

- El grado de temperaturas al que puede llevarse la reacción es 350-450°C, preferiblemente 375-430°C. A temperaturas inferiores a 350°C se obtiene muy poca o ninguna reacción, mientras que a temperaturas superiores a 450°C no se obtiene ventaja alguna, y a temperaturas de más de 430°C existe un notable aumento de desintegración térmica del  $CF_2ClCF_2Cl$  con formación de subproductos no deseados.
- 20.
- 25.

- Los reactantes de hidrógeno y  $CF_2ClCF_2Cl$  pueden mezclarse en cualquier proporción deseada. El hidrógeno deberá estar presente en una cantidad al menos suficiente para reaccionar con una cantidad sensible de la materia de iniciación para formar una
- 30.



cantidad sensible de  $CF_2=CF_2$ . Se pueden utilizar proporciones en exceso o equimoleculares de hidrógeno. Normalmente, la cantidad de hidrógeno radica en el grado de 0,75-1,25 Moles por mol de  $CF_2ClCF_2Cl$ .

5. En el trabajo a gran escala, es ventajoso y preferible ajustar las proporciones de reactantes, temperaturas de reacción y tiempo de permanencia de modo que el hidrógeno reaccione completamente, y por consiguiente es preferible utilizar un poco menos que las proporciones equivalentes de hidrógeno aún cuando fuera necesario someter grandes cantidades de  $CF_2ClCF_2Cl$  a nuevo ciclo.

10. El tiempo de contacto puede variar considerablemente en el grado de 0,1 a 50 y mejor de 5 a 10 segundos. La velocidad de reacción a las temperaturas especificadas es normalmente bastante rápida, de modo que el tiempo de contacto no es crítico en particular y, dependiendo de determinadas condiciones de trabajo, puede determinarse por medio de una primera prueba.

15. Aún cuando pueden utilizarse presiones por encima o debajo de la atmosférica, el invento aporta la ventaja de poderse poner en práctica a presiones atmosféricas, lo que es siempre preferible. Debe entenderse que en la práctica de los procedimientos de fase de gas del tipo general que aquí se describen, v.g., los procedimientos en los que se hace fluir un chorro de gas sucesivamente a través de la reacción y del sistema de recuperación del producto, con cualquier fin práctico, se
- 20.
- 25.
- 30.

304444



-9-

considera que la presión ha de ser sensiblemente la atmosférica durante la reacción en sí.

- No obstante, las presiones en esos sistemas son suficientemente positivas para llevar a efecto un flujo de gas satisfactorio a través del tren de aparatos. De este modo, dependiendo de determinados factores tales como diseño del aparato, espacio de gas en el reactor, y tiempo de contacto deseado, las presiones reales en el sistema que tratamos pueden variar de 0,141 a, digamos 0,7 - 1,052 kg/cm<sup>2</sup>, y por consiguiente las operaciones de este tipo pueden muy bien incluirse en la designación de presión sensiblemente atmosférica.
5. 10.

- Los productos que salen de la zona de reacción comprenden el deseado  $CF_2=CF_2$  y algo de  $CClF=CF_2$  junto con cualquier  $CF_2ClCF_2Cl$  sin reaccionar y probablemente algo de hidrógeno. Las gases que salen del reactor pueden depurarse con agua para quitar el HCl y HF, pasarse por una solución acuosa de NaOH para quitar los rastros de ácido residual, y secarse, v.g., con  $CaCl_2$ . Las porciones orgánicas de la salida del reactor pueden aislarse por medio de enfriamiento apropiado, tal como un purgador o sifón de nitrógeno líquido. Por este procedimiento, el hidrógeno sin reaccionar pasa a través del purgador mientras que las materias orgánicas se condensan en el mismo. El producto  $CF_2=CF_2$  puede recobrase del condensado por destilación fraccional.
15. 20. 25.

30. Los ejemplos siguientes ilustran el

304444



-10-

- invento. Las conversiones y rendimientos se dan en porcentajes de mol. Las conversiones se obtienen dividiendo los moles de materia orgánica de iniciación consumida por los moles de materia de iniciación alimentada, multiplicado por 100; y los rendimientos o producción, basados en el material de iniciación convertido en otros productos, se obtienen dividiendo los moles del producto tratado de obtener por los moles de la materia de iniciación consumida, multiplicado por 100.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 1 -

- Se preparó como sigue un catalizador de óxido de cobre-cromo óxido-barrio. Se añadieron agitando unos 900 ml de una solución de agua que contenía 151 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y 225 ml de hidróxido de amonio al 28% a unos 900 ml de agua que contenía 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 unos 80°C. Se filtró el precipitado resultante, que comprendía un complejo de hidróxidos de bario y cobre y cromato de amonio. Se prensó la torta, se secó por aspiración, se secó en un horno a unos 80°C durante 12 horas y se pulverizó en Tamiz "United States standard" de unas 8-10 mallas. Esta materia granulada se descompuso mediante calor al aire libre, para evitar la reacción violenta, a una temperatura de 320-340°C., mientras se agitaba. Se continuó la descomposición, implicando la evolución de nitrógeno y agua, hasta que el color de la materia cambió de naranja a negro, pasando por castaño oscuro. Al cesar la evolución de gas, la materia con-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

304444



-11-

- tenía por peso como  $\text{CuO}$  un 43%; como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , un 46%; como  $\text{BaO}$ , un 9,1%. La proporción de peso de Ba a Cr a Cu fué de aproximadamente 1:5:4.7. La materia se hizo en píldoras de aproximadamente 3,18 x 3,18 mm.
5. Se introdujo unos 120 ml de la materia en píldoras en un reactor de alúndum tubular de 15,88 mm de diámetro interior, calentado en su exterior en una superficie de 76,2 cm de longitud por un calorífero eléctrico provisto de regulador automático de temperatura, disponiendo la materia en una superficie central de 56 cm en el reactor. Se trató la materia con calor durante unas 4 horas a temperaturas aumentadas gradualmente de 150° a unos 400°C en un chorro de hidrógeno. La proporción de peso de Ba a Cr a Cu del catalizador acabado fué igual a la anterior al tratamiento de hidrógeno, v.g., aproximadamente 1:5:4.7.
- 10.
- 15.
- Se mantuvo desde entonces la temperatura en el reactor a unos 400°C, y se pasó por el reactor una mezcla consistente en unos 274 g (1,6 m.) de  $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$  (punto de ebullición 3,5°C.) y unos 1,4 moles (33,5 litros) de hidrógeno a una velocidad sensiblemente constante durante un período de unas 3,5 horas, siendo el tiempo de contacto de unos 10 segundos. Los productos que salieron del reactor se pasaron por un depurador de agua para quitar la mayor parte de  $\text{HCl}$  y  $\text{HF}$ , por una solución acuosa al 10% de  $\text{NaOH}$  para quitar los restos residuales de ácido, por una torreta de secado de  $\text{CaCl}_2$ , y finalmente por un purgador enfriado por nitrógeno líquido en el que se condensaron y recogieron las materias or-
- 20.
- 25.
- 30.



- gánicas, habiendo pasado también el hidrógeno sin reaccionar. La destilación fraccional del líquido frío del purgador dió como resultado la recuperación de aproximadamente 26 g. (0,26 m.) del producto  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  deseado (p.e. min.  $76,3^\circ\text{C}$ ); 11 g (0,095 m.) de  $\text{CFCl}=\text{CF}_2$  (p.e. min.  $26,2^\circ\text{C}$ ); y 205 g. (1,2 m.) de material de iniciación inalterado. La conversión de la materia orgánica de iniciación a otros productos fué de aproximadamente el 25%, y el rendimiento de  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ , basado en la materia orgánica convertida, fué de aproximadamente el 65%.

EJEMPLO 2 -

- El catalizador empleado, inicialmente en forma de píldoras de 3,18 x 3,18 mm contenía por peso aproximadamente un 19,5% de aglutinante de silicato de sodio; como CuO, un 33%; como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , un 38%; y como BaO, un 9,5%. La proporción de peso de Ba a Cr a Cu fué de aproximadamente 1:3:3. Este material se elaboró por un procedimiento similar al descrito en el Ejemplo 1. Antes de su uso, se hirvieron en agua durante media hora 120 ml de la materia para eliminar parte del aglutinante de silicato de sodio, y se secó al aire a unos  $125^\circ\text{C}$ , manteniendo todavía la materia su forma de píldoras. Entonces se trataron las píldoras con hidrógeno a unos  $350^\circ\text{C}$  durante unas 5 horas. La proporción de peso de Ba a Cr a Cu del catalizador acabado fué la misma que antes del tratamiento con hidrógeno. Se reaccionó una mezcla vaporosa consistente en 229 g. (1,64 c.) de  $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$  y 1,32 m. (31,5 li-

SECRET



-13-

5. tros) de hidrógeno durante un período de 4 horas, en la forma descrita en el Ejemplo 1. En la destilación fraccional del condensado contenido en el purgador de nitrógeno líquido frío, se obtuvieron aproximadamente 28 g. (0,28 m.) de  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ; 14 g. (0,12 m.) de  $\text{CFCl}=\text{CF}_2$ , y unos 202 g (1,18 m.) de material  $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$  sin reaccionar. La conversión de la materia inicial fué de aproximadamente un 17%, y el producto de aproximadamente el 61%.
10. EJEMPLO 3 -
- El catalizador empleado se preparó del mismo modo y sensiblemente con la misma composición que el del Ejemplo 2.
15. Se reaccionó una mezcla vaporosa consistente en 335 g (1,96 m.) de  $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$  y 2,0 mol. (48 litros) de hidrógeno, durante un período de 5 horas, de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1 a excepción de que, durante el proceso, la temperatura en el reactor se mantuvo a unos 425°C. En la
20. destilación fraccional del condensado del purgador de nitrógeno líquido, se recuperaron unos 42,5 g (0,43 m.) de  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  22 g. (0,19 m.) de  $\text{CFCl}=\text{CF}_2$ , y 214 g. (1,26 m.) de materia inicial  $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$  sin reaccionar. La conversión fué aproximadamente del
25. 28,1% y el producto o rendimiento de aproximadamente el 61%.

En todos los experimentos descritos la presión del reactor fué de aproximadamente 0,141  $\text{kg/cm}^{-2}$ , v.g., sensiblemente la atmosférica.

304424



1934

-14-

N O T A

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

5. el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha 1º de octubre de 1.963 nº 312.855 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TETRAFLUOROETILENO";
10. caracterizándose por lo siguiente:
- 15.

1ª - Procedimiento para la obtención de tetrafluoroetileno por reducción de  $CF_2ClCF_2Cl$ , que se caracteriza porque una mezcla de  $CF_2ClCF_2Cl$  e hidrógeno se calientan a 350-450°C. en presencia de un catalizador de óxido de cobre de óxido de metal alcalino-térreo-cromo.

- 20.
- 2ª - Un procedimiento conforme a la reivindicación 1ª, que se caracteriza porque se usa como catalizador un óxido de óxido de cobre cromo-bario.
- 25.

- 3ª - Un procedimiento conforme a la reivindicación 2ª, que se caracteriza porque se utiliza un catalizador que tiene una proporción de peso de Ba:Cr:Cu de 1:1.5:1.5 a 1:8:9.
- 30.



374244-15-2

4ª - Un procedimiento conforme a la reivindicación 3ª, que se caracteriza porque se usa un catalizador que tiene una proporción de peso de Ba:Cr:Cu de 1:2:2 a 1:6:7.

5. 5ª - Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, que se caracteriza porque la mezcla se calienta a una temperatura de 375-430°C.

10. 6ª - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, que se caracteriza porque se utilizan 0,75-1,25 moles de hidrógeno por mol de  $CF_2ClCF_2Cl$ .

15. 7ª - Procedimiento para la obtención de tetrafluoroetileno, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

26 SEP 1964

ALLIED CHEMICAL CORPORATION,

Y MODELS



1964

3-4444

EQUIVALENCIAS METRICAS

2 libras por pulgada cuadrada (lbpp <sup>2</sup> )	0,14 kg. por cm <sup>2</sup>
10 " " " "	0,7 kg. por cm <sup>2</sup>
15 " " " "	1,05 kg. por cm <sup>2</sup>
Tamiz "United States Standard" calibre 8-10	2,38-2,00 mm. (apertura de orificio)
1/8 pulgada	3,2 mm .
3/16 "	4,8 mm.
5/8 "	15,9 mm.
22 pulgadas	56 cm.
30 pulgadas	76 cm.

-----