

305879

305879



305879

PATENTE DE INVENCION

que por 20 años, para España y sus Posesiones, se solicita a favor de la firma: CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN, AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en MUNCHEN (ALEMANIA), por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL PROCEDIMIENTO PARA LA FLUORACION , EN ESPECIAL PARA LA POLIFLUORACION DE HIDROCARBUROS ALIFATICOS CLOROSOS BAJOS HALOGENADOS."

Memoria Descriptiva

La invención se refiere a un procedimiento mejorado para la fluoración , en especial para la polifluoración de hidrocarburos alifáticos clorosos bajos halogenados por cambio catalizado de halógeno con ácido fluorhídrico, formándose hidrocarburos fluorados en mayor grado y ácido clorhídrico concentrado con poco contenido de ácido fluorhídrico.

Para la fabricación de hidrocarburos fluorados por reacción de hidrocarburos halogenados alifáticos bajos clorosos con ácido fluorhídrico por cambio de halógeno no es perfecta la descomposición de ácido fluorhídrico a pesar de la aplicación de



todas las medidas adecuadas para ella , como por ejemplo exceso del hidrocarburo halógeno que se ha de fluorar o de la cantidad del catalizador. Por ello se aumenta por un lado por el ácido fluorhídrico no reaccionado los costos en material, más por otro lado resulta el producto final en unión con cantidades de ácido fluorhídrico considerables.-

En los procedimientos de la técnica, por ejemplo, para la fabricación de clorofluorometanos de tetracloruro de carbono o, respectivamente , de cloroformo o de clorofluoretanos de derivados de etano o etileno clorados, contiene así el ácido clorhídrico, que resulta como derivado, todavía ácido fluorhídrico, de modo que el ácido clorhídrico concentrado , obtenible por absorción en agua de la mezcla con los productos finales fluorados no es aplicable con un contenido de 30-36% de ácido clorhídrico, por un contenido adicional de ácido fluorhídrico, para los terrenos de aplicación normales.

En consecuencia no ha faltado de experimentos para separar el ácido fluorhídrico no descompuesto de la mezcla de fluoración. En relación con esto se han llegado a conocer entre otros los siguientes procedimientos:

- 1º). licuación de la mezcla de reacción obtenida , destilación múltiple fraccionada y separación del ácido fluorhídrico por desplazamiento de la solubilidad en un tanque de sedimentación y por un proceso de lavado con agua (patente americana 2.450.414, 2. - 2.450.415, 2.478.362),
- 2º). Desplazamiento de solubilidad del ácido fluorhídrico del producto de reacción líquido (patente americana 2.640.086).
- 3º). Lavado de los gases reaccionantes en contra corriente con solución de ácido clorhídrico- ácido fluorhídrico (patente alemana- 1.036.826, patente americana 2.690.815).
- 4º). Lavado de los gases reaccionantes en contracorriente con  $H_2SO_4$  (patente británica 792.927).
- 5º). Cambiador de iones (patente americana 2.829.028).

Más se ha tratado también de hacer el ácido clorhídrico acuoso, separado y que contiene fluorácido, libre o, respectivamente

te, pobre de fluorácido mediante unas medidas adecuadas para ello.

En este sentido se ha llegado a conocer entre otros:

1ª Reacciones químicas con formación de  $AlF_3$ ,  $CaF_2$ ,  $Na_2 SiF_6$ .

2ª Absorción con óxido aluminico, carbón activo, bauxita y otros  
50 (patente alemana 1.652.962, patente francesa 1.129.026).

Las patentes indicadas se han mencionado sólo como ejemplos para demostrar cuán urgente es considerado el problema descrito, y todos los procedimientos conocidos hasta el presente y destinados a la separación del ácido fluorhídrico no descompuesto gra-  
55 van la rentabilidad por los numerosos aparatos, las energías o productos químicos necesarios para ello.

La invención se propone por lo tanto hacer absolutamente innecesaria la separación posterior del ácido fluorhídrico excedente por el hecho de que crea un procedimiento mejorado para la fluo-  
60 ración, en especial para la polifluoración, en que el ácido fluorhídrico es consumido prácticamente por completo en la propia reacción de fluoración, o sea que prácticamente ya no escapa con los productos finales.-

En la reacción de ácido fluorhídrico con los hidrocarburos  
65 clorosos halogenados depende el equilibrio, correspondiente a la Ley de acción de las masas, de por sí de las proporciones de las sustancias reaccionantes. Experimentos para aumentar, en la fabricación de hidrocarburos polifluorados, el grado de descomposición del ácido fluorhídrico de tal modo que se aplicaba un exceso de las  
70 combinaciones halogenadas alifáticas que se había de fluorar, no llevaban sin embargo a la descomposición completa deseada del ácido fluorhídrico; tampoco se ha podido alcanzar el objetivo por variación de la cantidad del catalizador y de las otras condiciones de reacción, como temperatura, presión y tiempo de permanencia. Es-  
75 to tiene evidentemente relación con el hecho de que en el proceso de la polifluoración se desarrolla al mismo tiempo un mayor número de distintas reacciones simultáneamente, es decir, en parte con los



mismos componentes de reacción, y que estas reacciones estén en un equilibrio dinámico complicado entre si. Hay que añadir que experimentos con un exceso muy elevado de las combinaciones iniciales que se han de fluorar son, con respecto al objetivo de la fabricación de hidrocarburos fluorados en mayor grado, sólo de importancia teórica. Los productos técnicos más importantes contienen pues en la molécula al menos dos átomos de fluor (diclorfluormetano=freón 12 y difluorclometano=freón 22), de modo que debe alcanzarse preferentemente una polifluoración. Más es conocido que el cambio del segundo átomo de cloro en la molécula transcurre por fluor más lentamente, exigiendo por lo tanto condiciones de reacción más energéticas que el cambio del primero clorátomo. Esto obliga mantener en la fabricación de los productos económicamente importantes con al menos dos átomos de fluor en la molécula la cantidad de ácido fluorhídrico, en relación con la proporción de los equivalentes, bastante elevada, con el fin de desplazar el equilibrio en dirección del producto fluorado en mayor grado.-

Se ha encontrado ahora que puede hacerse reaccionar el ácido fluorhídrico prácticamente por completo, si se efectúa la reacción en varias etapas de reacción; más por lo menos en dos etapas de reacción consecutivas, aumentando en la última etapa la cantidad de los hidrocarburos iniciales clorados, que se han de fluorar, en relación con las proporciones cuantitativas que predominan en la primera etapa de reacción. En la primera etapa de reacción se reaccionan los hidrocarburos halogenados clorosos y eventualmente fluorosos, que se han de fluorar, con empleo de los corrientes catalizadores para la fluoración de las presiones y temperaturas corrientes, convenientemente con un pequeño exceso de ácido fluorhídrico, y en la última etapa de reacción se llevan los gases reaccionantes a la reacción con un exceso en el hidrocarburo que se ha de fluorar a través del catalizador hasta la reacción completa del ácido fluorhídrico, de tal manera que se suministran a las etapas de reacción siguientes más cantidades de hidrocarburos iniciales clorados.

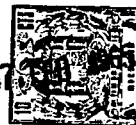


En correspondencia con ello la invención crea un procedimiento mejorado para la fluoración, en especial para la polifluoración de hidrocarburos alifáticos bajos halogenados por su reacción catalizada con ácido fluorhídrico anhidro, que se caracteriza por el hecho de que se lleva los gases reaccionantes, que contienen todavía ácido fluorhídrico y que proceden de la primera etapa de reacción, nuevamente en reacción con los hidrocarburos iniciales clorosos halogenado, que se han de fluorar, en el menos una etapa de reacción acoplada a continuación, con admisión de una cantidad equivalente excelente.

Además se ha encontrado que puede realizarse este procedimiento de modo especialmente favorable de tal manera que se lleva en circuito la parte de hidrocarburo no o sólo poco fluorada en la última etapa de reacción de tal manera que se la conduce a la etapa de reacción anterior o, respectivamente, a la primera etapa de reacción como materia prima inicial que se ha de fluorar. Este procedimiento preferido está caracterizado según eso por el hecho de que se extrae de los gases reaccionantes que escapan de la última etapa de reacción en una condensación en reflujo los hidrocarburos clorosos no fluorados, o sólo poco fluorado, retornando estos a la primera etapa de reacción.

El procedimiento preferido de la conducción en circuito de las partes de hidrocarburos no fluorados suficientemente aprovecha el hecho de que las combinaciones halogenadas, fluoradas en mayor grado, poseen un punto de ebullición mucho más bajo que los hidrocarburos no o sólo poco fluorados, de modo que los últimos pueden ser separados, por destilación fraccionada o simple condensación en reflujo, fácilmente de la mezcla del producto de la reacción, que abandona la etapa final, y conducidos a la etapa de reacción anterior.

El procedimiento según invención puede ser perfeccionado



en un proceso completamente continuo. Las sendas etapas de reacción pueden ser dispuestas una tras otra también en un único reactor de paso, al cual se suministra en el punto de entrada del ácido fluorhídrico primero solamente una parte de los hidrocarburos iniciales halogenados que se han de fluorar, y eventualmente las mezclas de hidrocarburos prefluoradas extraídas de la mezcla gaseosa final y conducidas en circuito, introduciéndose en la zona central del mismo otras cantidades parciales del hidrocarburo inicial cloroso que se ha <sup>de</sup> fluorar.

Una forma de realización práctica del procedimiento para la fluoración según invención consiste, por ejemplo, en que se efectúa en un primer reactor la reacción del hidrocarburo inicial halogenado, como por ejemplo tetracloruro de carbono, cloroformo, percloruro de etileno o mezclas con combinaciones de monofluor correspondientes con un catalizador de fluoración, por ejemplo, un catalizador de clorofluor de antimonio, de una manera generalmente conocida, obteniéndose a temperaturas de reacción de 60-140°C y presiones entre 2 y 15 atmósferas un gas reaccionante que lleva todavía 1-8% en peso de ácido fluorhídrico no reaccionado. Cuando esta mezcla de reacción gaseosa es conducida ahora a un segundo reactor en que, siendo prácticamente la presión igual como en el primero, la temperatura de reacción es preferentemente por 30-50°C mayor, y al cual se admite al mismo tiempo un hidrocarburo inicial halogenado fresco, se obtiene una mezcla de gases reaccionantes que lleva menos de 0,1% en peso de ácido fluorhídrico.

Intercalándose más etapas de reacción, el contenido de ácido fluorhídrico en la mezcla de gas final puede ser reducido todavía más. Ventajoso es en particular, cuando en una columna rectificadora de reflujo se condensa el hidrocarburo halogenado no descompuesto junto con el producto monofluorado, retornándolo al reactor dispuesto delante, mientras que se mantiene en el último reactor—e sea de modo continuo o discontinuo— y por la admisión de un fresco hidrocarburo inicial halogenado, una alta concentración del mismo.

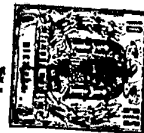


Por el procedimiento perfeccionado según invención se consigue con medios sencillos una descomposición prácticamente completa del ácido fluorhídrico, obteniéndose por absorción en agua del ácido clorhídrico, que escapa con el producto final, un ácido clorhídrico comerciable de 30% con menos de 0,1% en peso de contenido de ácido fluorhídrico.

Para una explicación más concreta se describe a continuación un procedimiento para la fluoración de tetracloruro de carbono con las proporciones cuantitativas de los productos finales obtenidos en él.

Tetracloruro de carbono y ácido fluorhídrico son introducidos en una proporción molecular de 65 mol.% de HF por 35 mol.% de  $\text{CCl}_4$  de modo continuo en un reactor en que se encuentra un catalizador de clorofluor de antimonio. El catalizador fué preparado antes por la introducción de ácido fluorhídrico en una mezcla de 90% en peso de pentacloruro de antimonio y 10% en peso de tricloruro de antimonio a una temperatura de 120°C hasta 140°C, hasta que se alcanzó un contenido de fluor de 1 hasta 7% aproximadamente. La cantidad del catalizador fué medida de tal manera que tiene la parte en peso cuatro veces más de la mezcla de los participantes en la reacción tetracloruro de carbono y ácido fluorhídrico suministrados cada hora al reactor. La temperatura es graduada en 80°C a una presión de 8 atmosferas. La mezcla de gas que sale del primer reactor de fluoración y que contiene 69 mol.% de HCl, 24 mol.% de  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ , 10 mol.% de  $\text{CCl}_3\text{F}$ , 6 mol.% de HF y 1 mol.% de  $\text{CCl}_4$ , es introducida en un segundo reactor.

La temperatura de reacción en el segundo reactor es mantenida por 30°C más alta que en el primer reactor. La cantidad del segundo catalizador importa la mitad de la cantidad introducida en el primer reactor. En el segundo reactor es presentado



210 tanto tetracloruro de carbono y completado en el curso de la reacción por la admisión de tetracloruro de carbono fresco que queda mantenida una proporción en peso entre catalizador y tetracloruro de carbono de 1:1.

La mezcla de gas que sale del segundo reactor tiene una composición de aprox. 61 mol.% de HCl, 23,7 mol.% de  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ , 14 mol.% de  $\text{CCl}_3\text{F}$ , 1 mol.% de  $\text{CCl}_4$  y 0.3 mol.% de  $\text{HF}$ .

215 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, se hace constar que en la misma, podrán ser variables los materiales, dimensiones y en general<sup>a</sup> aquellos otros detalles accesorios o secundarios que no alteren, cambien ni modifiquen la esencialidad propuesta.

220 Los términos en que queda redactada ésta memoria son ciertos y fiel reflejo del objeto descrito, debiéndose tomar en un sentido más amplio y nunca en forma limitativa.

#### REIVINDICACIONES

Se reivindica como de la propia y nueva invención la propiedad y explotación exclusiva de:

225 1ª.- Mejoras introducidas en el procedimiento para la fluoración, en especial para la polifluoración de hidrocarburos alifáticos clorosos bajos halogenados, por su reacción catalizada con ácido fluorhídrico anhidro, caracterizadas porque los gases reaccionantes que contienen todavía ácido fluorhídrico y que proceden de la primera etapa de reacción, son llevados a otra reacción en al menos una  
230 etapa de reacción dispuesta a continuación, con la adición de una cantidad equivalente al exceso de los hidrocarburos iniciales clorosos halogenados que se han de fluorar.

235 2ª.- Mejoras introducidas en el procedimiento para la fluoración, en especial para la polifluoración de hidrocarburos alifáticos clorosos bajos halogenados, según reivindicación 1ª, caracterizadas porque se extrae de los gases reaccionantes que escapan de las últimas etapas de reacción en una condensación en reflujo los hidrocarburos clorosos no fluorados o sólo poco fluorados, retornando estos a la primera etapa de reacción.



240 3ª.-Mejoras introducidas en el procedimiento para la fluoración,  
en especial para la polifluoración de hidrocarburos alifáticos  
clorosos bajos halogenados, según una de las reivindicaciones 1ª  
y 2ª, caracterizadas porque en las etapas de reacción dispuestas  
a continuación se aumentan las temperaturas de reacción en rela-  
245 ción con las condiciones existentes en las etapas de reacción  
anteriores.

4ª.-"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL PROCEDIMIENTO PARA LA FLUCRACION,  
EN ESPECIAL PARA LA POLIFLUORACION DE HIDROCARBUROS ALIFATICOS  
CLOROSOS BAJOS HALOGENADOS!".-

Consta la presente memoria descriptiva de nueve hojas  
numeradas y mecanografiadas por una sola cara.-

MADRID, DE NOVIEMBRE DE 1.964

RODOLFO DE LA TORRE  
R.F.