



315420

3 1 5 4 2 0

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FABRIKERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Brünig, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA FLUORACION DE ALIFATICOS CLORADOS".

Memoria descriptiva

5 Es conocido el procedimiento de transformar en compuestos fluorados, con CaF_2 a elevadas temperaturas, hidrocarburos clorados, y preferiblemente tetracloruro de carbono. De tetracloruro de carbono se forman así mono-fluoro-tricloruro de carbono y di-fluorodicloruro de carbono con simultánea formación de cloruro de calcio.

Sin embargo, la ejecución técnica de este procedimiento tropieza con una serie de dificultades. La reacción se desarro

315420



10 lla muy lentamente, de modo que - especialmente para la obten-
ción de CCl_2F_2 - hay que emplear grandes tiempos de permanencia
y elevadas temperaturas, con los cuales, sin embargo, se veri-
fica ya una apreciable descomposición del CCl_4 . La velocidad
de la reacción disminuye además al aumentar el rendimiento, has-
ta que, a un rendimiento de aproximadamente el 10 - 30%, según
15 la naturaleza del CaF_2 empleado, se verifica prácticamente una
parada, posiblemente debida a que el CaCl_2 que se forma cubre
la superficie, en principio libremente accesible, del CaF_2 .
Tampoco una ejecución de la reacción en capa fluidizada trae
consigo mejora alguna.

20 Constituye el objeto de la presente invención un procedi-
miento para la fluoración de alifáticos clorados por su trans-
formación con CaF_2 , caracterizado por verificarse la transfor-
mación a temperaturas superiores a 350°C ., y preferiblemente
a $400 - 650^\circ\text{C}$., en presencia de FeCl_3 y NaCl . La relación molar
25 entre FeCl_3 : NaCl tiene que ser, de preferencia, de $0,8 : 1 -$
 $1,2 : 1$. Se procede ventajosamente ejecutando la transformación
en una masa de fusión de FeCl_3 - NaCl y empleando el CaF_2 en for-
ma de espato flúor natural.

30 En lugar de NaCl pueden emplearse también los compuestos
de Na que se transforman con CCl_4 en NaCl , como por ejemplo NaF ,
 Na_2SiF_6 , NaOH , Na_2CO_3 y otras sales de Na que contienen oxígeno.
Lo mismo vale para los compuestos de Fe, que en el medio de
reacción producen FeCl_3 , como por ejemplo óxido de hierro.

35 Para obtener la superficie de contacto mayor posible, se
emplea ventajosamente el NaCl en forma de polvo fino. Una ejecu-
ción conveniente consiste en suspender el CaF_2 en una solución



de NaCl, que se seca a continuación, o añadiendo al espato
flúor, inmediatamente durante la molienda, NaCl.

40 Se consigue un efecto catalítico ya con pequeñas cantida-
des de FeCl_3 y NaCl, por ejemplo un 0,01 - 1% en peso de FeCl_3
referido a la cantidad empleada de CaF_2 . Ventajosamente, se
emplea un 1 - 10% en peso de FeCl_3 . Las cantidades empleadas
de NaCl equivalen a 0,1 - 100 veces la cantidad molar, refe-
rida a la cantidad empleada de FeCl_3 en mol, y preferiblemente
45 0,5 - 10 veces. El empleo de mayores cantidades de FeCl_3 y de
las correspondientes cantidades de NaCl, por ejemplo hasta el
50% en peso o el 400% en peso de FeCl_3 , es posible, y provoca
sobre la transformación del CaF_2 un efecto ulterior que, sin
embargo, aumenta cada vez más lentamente.

50 Una forma preferida del procedimiento consiste, como se
ha dicho anteriormente, en el empleo de cantidades de FeCl_3 y
NaCl tales que, a la temperatura de reacción, se forma una ma
sa de fusión en la cual el CaF_2 puede reaccionar en estado sus
pendido.

55 Preferiblemente, se emplea para ello una mezcla de FeCl_3 :
NaCl en la relación molar de 0,8 : 1 hasta 1,2 : 1. Esta masa
de fusión puede contener también partes sin disolver de NaCl o
 FeCl_3 . Las relaciones de peso entre masa de fusión y CaF_2 se
encuentran, por ejemplo, en 4 : 1 hasta 50 : 1 o más, y pre-
60 feriblemente en 8 : 1 hasta 20 : 1. La agitación del sistema
puede verificarse por procedimiento mecánico o mediante las
burbujas de gas del hidrocarburo clorado que pasa. La solubi-
lidad mínima de las sales de Ca en la masa de fusión permite
una fácil separación, especialmente del CaCl_2 , por ejemplo,

315420



65

por filtración o centrifugación. Gracias a ello es posible hacer continuo con facilidad el procedimiento, trabajando por ejemplo por el principio de contracorriente, eventualmente en una cascada.

70

En los ejemplos siguientes se incorporan también reacciones de intercambio sin NaCl, con fines de comparación. Todas las reacciones fueron ejecutadas con espato flúor natural finamente molido. Como el grado de intercambio en la capa sólida de CaF_2 revela un valor máximo en la zona de entrada del CCl_4 , se ha indicado también este valor para la ulterior caracterización de la transformación.

75

Ejemplo 1

80

a) Se mezclaron con 6 g de FeCl_3 (0,037 mol) 35 g (0,45 mol) de CaF_2 mezclados por concentración de una solución acuosa de NaCl con 4 g de NaCl (0,068 mol) y se introdujeron en un reactor tubular de vidrio de aproximadamente 35 mm. de anchura. Por el tubo, colocado verticalmente en un horno eléctrico, se hicieron pasar a 450°C., en 6 horas, 760 g de CCl_4 (5 mol) a presión atmosférica. El intercambio de halógeno fué en promedio del 72%, y del 80% en la zona de entrada de CCl_4 .

85

b) Si los 35 g de CaF_2 están mezclados solamente con 1,4 g de NaCl (0,024 mol), se obtiene en las mismas condiciones, con 6 g de FeCl_3 (0,037 mol), un intercambio medio del 71%, y del 75% en la zona de entrada.

90

Una mezcla de 35 g de CaF_2 y 6 g de FeCl_3 sin NaCl, no condujo en las mismas condiciones de reacción sino a un valor de intercambio medio del 38%, y del 46% en la zona de entrada de CCl_4 .

315420



Ejemplo 2

95 70 g de CaF_2 (0,9 mol), mezclados con 5,8 g de NaCl fina-
mente pulverizado (0,1 mol) y 5 g de FeCl_3 (0,031 mol) fueron
también tratados, en el mismo aparato del Ejemplo 1, con 760 g
de CCl_4 (5 mol) a 450° C., durante 6 horas. El valor de inter-
cambio obtenido fué en promedio del 58%, y del 72% en la zona
de entrada de CCl_4 . Sin NaCl se obtiene en promedio un 30%,
100 y un 45% en la zona de entrada. Si se omite el FeCl_3 y el NaCl,
se obtiene en las mismas condiciones solamente un 24%, y un
29% en la zona de entrada.

Ejemplo 3

105 Cada 35 g de CaF_2 (0,45 mol), mezclado con 2,5 g de FeCl_3
(0,015 mol), se mezcló bien con NaCl finamente pulverizado, y
precisamente

a) 6,2 g (0,16 mol) de NaCl

b) 1,5 g (0,026 mol) de NaCl

110 El tratamiento con 760 g de CCl_4 (5 mol) a 450° C., du-
rante 6 horas se verificó en las mismas condiciones de los
Ejemplos 1 y 2. Los valores medios de intercambio fueron en

a) 55%

b) 51%

y, en la zona de entrada de CCl_4 , en

a) 76%

b) 68%

115 Sin NaCl, se obtuvo un valor medio del 34% y, en la zona
de entrada, del 39%.

Ejemplo 4

120 Cada 3 muestras de 35 g de CaF_2 (0,45 mol) se adicionaron,
por concentración de soluciones acuosas de NaCl, con 3 distintas
cantidades de NaCl a), b) y c). Después del secado, se mezcló

315420

19



tanto FeCl_3 que la relación de peso entre el FeCl_3 y el NaCl fué en todas las muestras de 2,8/1 (relación molar 1/1).

- a) 0,5 g de NaCl , 1,4 g de FeCl_3 (0,086 mol)
- b) 1 g de NaCl , 2,8 g de FeCl_3 (0,172 mol)
- 125 c) 2 g de NaCl , 5,6 g de FeCl_3 (0,344 mol).

La reacción de intercambio volvió a ser ejecutada a 450°C . con 760 g de CCl_4 (5 mol), durante 6 horas, en el aparato ya mencionado, obteniéndose los siguientes resultados:

| | <u>Valores medios</u> | <u>Intercambio en la zona de entrada de CCl_4</u> |
|--------|-----------------------|---|
| 130 a) | 56% | 62% |
| b) | 61% | 74% |
| c) | 70% | 80% |

Ejemplo 5

A través de una masa de fusión constituida por 244 g de FeCl_3 (1,5 mol) y 88 g de NaCl (1,5 mol), en la cual estaban suspendidos 35 g de CaF_2 (0,45 mol), se hicieron pasar a 450°C ., en 6 horas, agitando:

- a) 760 g de CCl_4 (5 mol)
- b) 1.200 g de CCl_4 (7,8 mol).

140 El intercambio de halógeno obtenido fué en

- a) 86%
- b) 100%

Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 28 de Julio de 1.964 bajo el número F 43 589 IVb/12o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

315420



REIVINDICACIONES

- 150 1). Procedimiento para la fluoración de alifáticos clorados por su transformación con CaF_2 , caracterizado por verificarse la transformación a temperaturas superiores a 350°C ., y preferiblemente a $400-650^\circ\text{C}$., en presencia de FeCl_3 y NaCl .
- 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que la relación molar de FeCl_3 : NaCl es de 0,8 : 1 a 1,2 : 1.
- 155 3). Procedimiento según la reivindicación 2), caracterizado por verificarse la transformación en una masa de fusión de FeCl_3 y NaCl .
- 4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por el hecho de emplearse el CaF_2 en forma de espato
- 160 flúor natural.
- 5). "PROCEDIMIENTO PARA LA FLUORACION DE ALIFATICOS CLORADOS".

Esta Memoria consta de siete hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 16 de Julio de 1.965