

245

P.- 32.164

P 5988 Sp



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ
N.V., entidad holandesa, establecida en 30, Carel van
Bylandtlaan, La Haya, Holanda, por:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS HALOGENADOS DE AN-
TIMONIO PENTAVALENTE"

=====

La presente invención se refiere a un procedi-
miento para preparar compuestos halogenados de trihaluros
de antimonio pentavalente, con ayuda de halógeno.

5 Se ha hallado que se puede obtener una conver-
sión rápida y total, o sustancialmente total, de trihalu-
ros de antimonio en compuestos halogenados de antimonio
pentavalente, si la conversión se efectúa con halógeno,



en presencia de ácido fluorhídrico líquido.

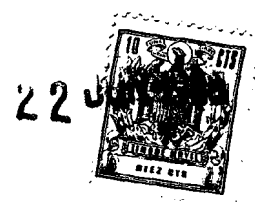
Por tanto, la invención se refiere a un procedimiento para preparar compuestos halogenados de antimonio pentavalente. Consiste en convertir trihaluros de antimonio en compuestos halogenados de antimonio pentavalente, con ayuda de uno o más halógenos, en presencia de ácido fluorhídrico líquido.

En esta Memoria descriptiva, en el término compuestos halogenados de antimonio pentavalente se incluyen también los ácidos formados con fluoruro de hidrógeno.

Como materiales de partida se pueden usar diversos trihaluros de antimonio, o mezclas de ellos. Sin embargo, para mayor brevedad, la invención se describirá principalmente en lo sucesivo con ayuda de la conversión de trifluoruro de antimonio en pentafluoruro de antimonio y ácido hexafluoroantimónico, por ser estos dos compuestos de importancia práctica, ya que el pentafluoruro de antimonio se aplica como agente de fluoración en la preparación de hidrocarburos fluorados. El ácido hexafluoroantimónico es un catalizador muy activo, que tiene importancia, por ejemplo, en la isomerización de hidrocarburos.

La presencia de ácido fluorhídrico líquido tiene importancia esencial para obtener una conversión rápida y total de trihaluro de antimonio a compuestos halogenados de antimonio pentavalente. Como halógenos, en la conversión según la invención se usan preferiblemente fluor y/o cloro.

Se debe aplicar al menos la cantidad estequiométrica de halógeno, necesaria para la conversión del trihaluro de antimonio en compuestos halogenados de anti



monio pentavalente.

Una realización adecuada del procedimiento implica mantener una presión de halógeno más o menos constante, en el reactor en el que se efectúa la conversión, por ejemplo conectando el reactor a un recipiente de almacenamiento que contiene cloro líquido. Si se desea, la conversión se puede efectuar también de tal forma que haya cloro líquido presente en el medio de reacción.

La conversión con cloro y fluor transcurre ya a temperatura ambiente. La reacción se puede acelerar elevando la temperatura. Como norma, se aplican temperaturas de 50 a 150°C, y preferiblemente de 90 a 130°C. La presión se ajusta según la temperatura de reacción elegida, en por lo menos un valor tal que quede ácido fluorhídrico líquido presente en la mezcla de reacción. La presión parcial de halógeno puede variar entre límites muy amplios; generalmente ascenderá a de 0,1 a 75 atm abs. Sin embargo, como norma, la presión parcial de halógeno se elegirá por debajo de 35 atm abs., y preferiblemente será de 0,5 a 5 atm abs.

La conversión de los trihaluros de antimonio só lidos se puede promover poniendo los haluros, en forma fi namente dispersada, en contacto con la fase líquida que contiene halógeno y ácido fluorhídrico. Es muy adecuado un tamaño medio de partícula de 1 mm, o menos. La conversión puede tener lugar de forma discontinua, por ejemplo en un reactor con agitación. Sin embargo, la fina dispersión hace también posible una realización continua del procedimiento, haciendo que los trihaluros de antimonio, en forma de dispersión (preferiblemente homogénea, o sus-



tancialmente homogénea) reaccionen con la fase líquida que contiene halógeno y ácido fluorhídrico.

5 Como norma, se aplican dispersiones que contienen de 5 a 30, y preferiblemente de 10 a 25 partes en volumen de trihaluros dispersados, por 100 partes en volumen de fase que contiene ácido fluorhídrico.

10 Si se pretende conseguir la conversión de trifluoruro de antimonio en pentafluoruro de antimonio, se puede aplicar fluor como halógeno. En este caso, el procedimiento produce directamente pentafluoruro de antimonio, que se disuelve como ácido hexafluoroantimónico en la fase líquida que contiene ácido fluorhídrico. Después de evaporar el exceso de fluor, si lo hay, el ácido hexafluoroantimónico y/o pentafluoruro de antimonio se pueden recuperar de la solución por congelación del ácido hexafluoroantimónico y/o por evaporación del ácido fluorhídrico.

15 El uso de fluor no es ventajoso, dado que es difícil de manipular a escala técnica; además, el fluor es un producto químico relativamente caro. Por estas razones se aplica generalmente cloro como halógeno.

20 En la reacción de trifluoruro de antimonio con cloro, se forma ácido tetrafluorodiclороantimónico, en presencia de ácido fluorhídrico líquido, según la reacción $SbF_3 + Cl_2 + HF \longrightarrow HSbF_4Cl_2$.

25 El ácido tetrafluorodiclороantimónico se puede recuperar de la solución diluída, ya sea como solución concentrada o como tal. Para este fin se reduce la presión, como resultado de lo cual se separan de la mezcla de reacción, por evaporación, el exceso de cloro, si lo hay, así como el ácido fluorhídrico.

30



22 JUN 1955

1

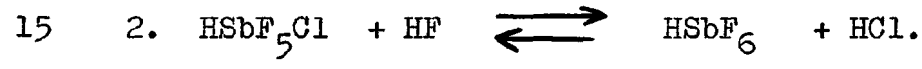
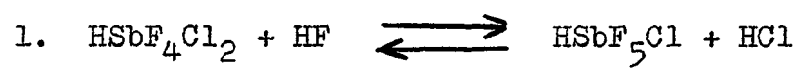
Si las reacciones se efectúan a temperatura elevada, los ácidos antimónicos halogenados se recuperarán preferiblemente de la mezcla de reacción después de haberla enfriado a temperatura ambiente, o a una temperatura menor.

5

El ácido antimónico hexahalogenado mixto (BSbF₄Cl₂) preparado de la forma antes indicada, se puede convertir en ácido pentafluoromonocloroantimónico y/o en ácido hexafluoroantimónico, con ayuda de ácido fluorhídrico, mediante transhalogenación.

10

La transhalogenación total del ácido tetrafluorodichloroantimónico transcurre en dos etapas:



Bajo las condiciones de la preparación del ácido tetrafluorodichloroantimónico no tiene lugar ninguna, o apenas alguna transhalogenación, debido a que las dos transhalogenaciones son reacciones de equilibrio, cuyos equilibrios son tales que se favorece fuertemente la formación de ácido tetrafluorodichloroantimónico o de ácido pentafluoromonocloroantimónico.

20

Se ha hallado que se puede hacer que las transhalogenaciones del ácido tetrafluorodichloroantimónico, a ácido pentafluoromonocloroantimónico y/o ácido hexafluoroantimónico, transcurran rápidamente hasta su fin, si el ácido tetrafluorodichloroantimónico, o ácido pentafluoromonocloroantimónico, disuelto en ácido fluorhídrico, se somete a separación con un gas inerte, tal como nitrógeno, para separar el ácido clorhídrico formado durante la reac

25

30



ción.

Una transhalogenación eficaz se efectúa de tal forma que la presión del reactor se reduzca en tal medida que, bajo las condiciones de paso a través del gas de separación, permanezca en la mezcla de reacción una cantidad de ácido fluorhídrico suficiente para la transhalogenación. En la medida en que el ácido fluorhídrico se evapora, bajo las condiciones aplicadas, actúa también como gas de separación. Si se desea, en vez de nitrógeno, etc, se puede usar exclusivamente ácido fluorhídrico gaseoso como gas de separación. La transhalogenación se puede efectuar bajo las mismas condiciones de temperatura que la anterior conversión con halógeno.

Si sólo se pretende realizar la primera etapa de transhalogenación, la reacción se interrumpirá después de que se haya descargado en el gas de separación 1 mol de ácido clorhídrico por mol de ácido tetrafluorodicroantimónico presente. Si se desea, el ácido fluorhídrico se puede separar por evaporación de la mezcla de reacción. La separación por evaporación del ácido fluorhídrico, de la solución de ácido pentafluoromonocloroantimónico, se efectúa preferiblemente a temperatura ambiente, o a una temperatura inferior, para evitar que siga la transhalogenación.

A partir de la solución de ácido hexafluoroantimónico que se puede obtener por las transhalogenaciones antes mencionadas, se puede recuperar pentafluoruro de antimonio según la reacción $\text{HSbF}_6 \longrightarrow \text{SbF}_5 + \text{HF}$, descargándose el ácido fluorhídrico formado después de haber evaporado el ácido fluorhídrico, si lo hay, por calenta-



miento moderado.

La descomposición de ácido hexafluoroantimónico en pentafluoruro de antimonio y ácido fluorhídrico, que se efectúa generalmente a de 40 a 200°C, y preferiblemente a de 100 a 160°C, se puede acelerar pasando un gas inerte de separación, tal como nitrógeno, a través del líquido, durante la descomposición.

En resumen, se puede decir que, según el presente procedimiento, se pueden preparar de forma sencilla diversos compuestos de antimonio pentavalente que contienen fluor (estén o no disueltos en ácido fluorhídrico), cuando se toma trifluoruro de antimonio como material de partida. Son ejemplos los ácidos HSbF_4Cl_2 , HSbF_5Cl y HSbF_6 , así como los correspondientes pentahaluros de antimonio.

De forma análoga, se pueden preparar ácidos halogenados y haluros de antimonio pentavalente, partiendo de tricloruro de antimonio, por ejemplo.

Se hace constar que no siempre se indica en la literatura la fórmula química del ácido hexafluoroantimónico como HSbF_6 . Por ejemplo, el compuesto que resulta de la reacción de pentafluoruro de antimonio con una cantidad de ácido fluorhídrico mayor que la equimolecular, se representa por HSbF_5 , así como por H_2SbF_7 o $\text{H}_2\text{F}\cdot\text{SbF}_6$. Para mayor sencillez, se ha usado HSbF_6 en toda la presente Solicitud de patente.

Las diversas reacciones mencionadas en lo que antecede se efectúan preferiblemente en un medio total o sustancialmente anhidro, para evitar la formación de compuestos indeseables que contienen oxígeno.

El cloro y otros halógenos, así como el ácido



22 JUN 1966

fluorhídrico, que se descargan del medio de reacción cuando se reduce la presión, durante la separación u otra operación, se recirculan convenientemente al procedimiento (si se desea, después de haberlos enfriado).

5 Dado que el ácido fluorhídrico, cloro y ácidos hexahalógenoantimónicos son muy corrosivos, el procedimiento según la presente invención se efectúa preferiblemente en un aparato consistente en un material que, a las temperaturas de reacción aplicadas, resista a estos compuestos o mezclas de estos compuestos, o en un aparato re-
10 vestido interiormente con tal material.

Como ejemplos de materiales adecuados se pueden mencionar el aluminio, aleaciones de aluminio/magnesio, politrifluorocloroetano, politetrafluoroetano, y copolíme-
15 ros muy fluorados de etileno y propileno.

EJEMPLO

Se efectuaron experimentos en un reactor revestido interiormente con politetrafluoroetano, de 100 ml de
20 capacidad, que había sido provisto de un dispositivo de agitación. En el reactor se había montado un condensador de reflujo, para recircular al reactor el ácido fluorhídrico evaporado.

El reactor se llenó a -10°C con 20 g de trifluo-
25 ruro de antimonio, 56 g de ácido fluorhídrico y 11,3 g de cloro; la presión fue de 3,5 atm bajo estas condiciones. Después se puso el reactor en un baño de aceite a temperatura de 140°C . Al cabo de 15 min, la temperatura del contenido del reactor era de 65°C , y la presión había aumentado a 23,5 atm; al cabo de 35 min, la temperatura era de
30

90°C y la presión de 42,5 atm.

22 JUL 1953



Después de este período de 30 min de calentamiento y tiempo de reacción, se inició la transhalogenación, reduciendo la presión del reactor a 15 atm. Luego se paso
5 nitrógeno a través del contenido del reactor, como gas de separación, en cantidad de 75 litros normales por hora. Después de 30 min de separación, se habían descargado 3,11 g de cloro. Desde ese momento no se pudo detectar en el gas de separación nada o casi nada de cloro. Basándose
10 en la cantidad de cloro recogida, se podía llegar a la conclusión de que había tenido lugar una conversión sustancialmente total a antimonio pentavalente. Ello fue confirmado por análisis efectuado una vez terminado el experimento, detectándose 13,46 g de antimonio pentavalente y
15 0,14 g de antimonio trivalente.

Se efectuaron varios experimentos de esta clase, los cuales mostraron que después del período de calentamiento, que exigía, por lo general, aproximadamente 30 min, la conversión a HSbF_4Cl_2 había sido invariablemente
20 total, si la temperatura final se había elegido de forma que fuese de aproximadamente 90°C, o mayor. A una temperatura final de 50°C, después de un período de calentamiento de 30 min, la conversión era aún incompleta.

El contenido del reactor se sometió a separación durante un total de 4 horas, con 75 litros normales
25 de nitrógeno por hora; al final de este período ya no se podía detectar nada, o casi nada, de ácido clorhídrico en el gas de separación.

En la siguiente tabla se relacionan los resultados de la cloración y transhalogenación.
30

TABLA

Tiempo, horas	Temp., °C	Presión, atm	Velocidad de separación, litros normales/hora	Cl ₂ descargado, g	HCl descargado, g
0	-10	3,5	0	0	0) cloración
0,5	92	42,5/15	0	0	0

0,75	86	15	18	0,92	0,62)
1	89	15	75	2,16	3,82)
1,25	90	15	75	0,02	1,60)
1,5	90	15	75	0,01	0,95) transhaloge-
2	90	15	75	-	0,76) nación
3	90	15	75	-	0,33)
4	90	15	75	-	0,07)
4,5	90	15	75	-	0,02)

				3,11	8,17



22 JUN 1965



Respecto a las propiedades físicas y químicas, el producto no se podía distinguir de las soluciones de ácido hexafluoroantimónico obtenidas a partir de ácido fluorhídrico líquido y pentafluoro de antimonio comerciales.

5

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 24 de Junio de 1.965, bajo el número 65.08096, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1.- Procedimiento para preparar compuestos halogenados de antimonio pentavalente, que comprende la conversión de trihaluros de antimonio con ayuda de uno o más halógenos, en presencia de ácido fluorhídrico líquido.

20

2.- Procedimiento según el punto 1, en el que como trihaluro de antimonio se usan trifluoruro de antimonio o mezclas que contienen trifluoruro de antimonio.

3.- Procedimiento según el punto 1 ó 2, en el que los halógenos aplicados son cloro y/o fluor.

24

4.- Procedimiento según cualquiera o cualesquiera de los puntos precedentes, en el que la conversión se



efectúa a temperaturas de 50 a 150°C, y preferiblemente de 90 a 130°C.

5 5.- Procedimiento según cualquiera o cualesquiera de los puntos precedentes, en el que la conversión se efectúa con una presión parcial de halógeno de 0,1 a 76 atm abs.

6.- Procedimiento según el punto 5, en el que la presión parcial de halógeno es menor que 35 atm abs.

10 7.- Procedimiento según el punto 6, en el que la presión parcial de halógeno es de 0,5 a 5 atm abs.

15 8.- Procedimiento según cualquiera o cualesquiera de los puntos precedentes, en el que se hace que los trihaluros de antimonio, en forma de dispersión, reaccionen con la fase líquida que contiene halógeno y ácido fluorhídrico.

20 9.- Procedimiento según cualquiera o cualesquiera de los puntos precedentes, en el que se hace que los trihaluros de antimonio, en forma de dispersión, reaccionen continuamente con la fase líquida que contiene halógeno y ácido fluorhídrico.

25 10.- Procedimiento según los puntos 8 y 9, en el que se aplican dispersiones que contienen de 5 a 30, y preferiblemente de 10 a 25 partes en volumen de trihaluros dispersados, por 100 partes en volumen de fase líquida que contiene ácido fluorhídrico.

30 11.- Procedimiento según cualquiera o cualesquiera de los puntos precedentes, en el que se convierte trifluoruro de antimonio en ácido hexafluoroantimónico, con ayuda de fluor como halógeno, y dicho ácido se recupera de la fase líquida que contiene ácido fluorhídrico,

22 JUN 1954



como tal y/o como pentafluoruro de antimonio, separando por evaporación el exceso de fluor, si lo hay, o separando por congelación el ácido hexafluoroantimónico, y/o separando por evaporación el ácido fluorhídrico.

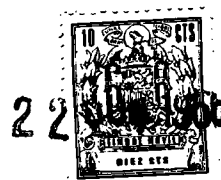
5 12.- Procedimiento según cualquiera o cualesquiera de los puntos precedentes, en el que se convierte trifluoruro de antimonio en ácido tetrafluorodicloroantimónico, con ayuda de cloro como halógeno, y dicho ácido es recuperado de la fase líquida que contiene ácido fluorhídrico, como solución concentrada o como tal, por evaporación del exceso de cloro, si lo hay, así como del ácido fluorhídrico.

10 13.- Procedimiento según cualquiera o cualesquiera de los puntos precedentes, en el que se convierte trifluoruro de antimonio en ácido tetrafluorodicloroantimónico, y dicho ácido se convierte en ácido pentafluoromonocloroantimónico y/o ácido hexafluoroantimónico, por transhalogenación con ayuda de ácido fluorhídrico.

15 14.- Procedimiento según el punto 13, en el que la transhalogenación a ácido pentafluoromonocloroantimónico y/o ácido hexafluoroantimónico se efectúa sometiendo a separación la solución de ácido tetrafluorodicloroantimónico, o ácido pentafluoromonocloroantimónico, en ácido fluorhídrico líquido, con un gas inerte, para separar el ácido clorhídrico formado durante la reacción.

20 15.- Procedimiento según el punto 14, en el que el gas de separación usado es ácido fluorhídrico.

25 16.- Procedimiento según el punto 11, en el que el ácido hexafluoroantimónico obtenido a partir de trifluoruro de antimonio y fluor, se convierte en pentafluoro-



ruro de antimonio y ácido fluorhídrico, por calentamiento, descargándose el ácido fluorhídrico formado.

5 17.- Procedimiento según el punto 16, en el que la conversión de ácido hexafluoroantimónico en pentafluoruro de antimonio se efectúa a de 40 a 200°C, y preferiblemente a de 100 a 160°C.

18.- Procedimiento para preparar compuestos halogenados de antimonio pentavalente.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

22 JUL 1960

P. A.

Alberto de Elzabura
Pol. Fedat.

G.D.S.

M. G.