

- 6 AGO



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: SOCIÉTÉ D'ÉLECTRO-CHIMIE, D'ÉLECTRO-
MÉTALLURGIE ET DES ACIÉRIES ÉLECTRIQUES D'UGINE.

RESIDENCIA: 10, Rue du Général Foy, PARIS, (8e)

FRANCIA.-

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE UNA MEZCLA DE DICLOROTETRAFLUORETANOS SIMETRICO Y ASIMETRICO".

Prioridad: Patente francesa n.º PV. 28.29 del 13-8-65.



1

Es bien sabido que los procedimientos de preparación de diclorotetrafluoretano, principalmente por sustitución del cloro por flúor en el hexacloroetano, conducen a una mezcla de dos isómeros, uno simétrico, el 1,2-dicloro tetrafluoretano y otro asimétrico, el 1,1-diclorotetrafluoretano.

5

También es sabido que la estabilidad química del isómero asimétrico a la temperatura ambiente, que es la más usual para su empleo, es claramente inferior a la del isómero simétrico, principalmente frente a la hidrólisis.

10

Por lo tanto nos hemos visto conducidos a buscar un producto en el cual el isómero asimétrico se encuentre en pequeña proporción o incluso nula.

15

Para eliminar parcial o totalmente el isómero asimétrico de las mezclas resultantes de los procedimientos de preparación, prácticamente no existe posibilidad de emplear procedimientos físicos tales como la destilación o la adsorción selectiva, porque las propiedades físicas de los dos isómeros son muy semejantes.

20

Se sabe que el isómero asimétrico es termodinámicamente el más estable de los dos, y también es sabido que los productos de la misma familia, tales como triclorotrifluoretano y tetraclorotrifluoretano, se isomerizan o se dismutan dando el producto menos simétrico. Así, en el caso del diclorotrifluoretano, la isomerización se produce según la siguiente reacción:

25



y la dismutación según la siguiente reacción:



30

Lógicamente nos hemos visto conducidos a conside-



1 rar que la isomerización de una mezcla de los dos dicloro-
tetrafluoretanos simétrico y asimétrico debía conducir a -
un aumento de la proporción del isómero asimétrico.

5 La sociedad solicitante ha tenido la sorpresa de -
comprobar que, contrariamente a lo esperado, por la vía -
química de isomerización o dismutación, se podía aumentar
la proporción de isómero simétrico. Creemos que este hecho
es debido a que la velocidad de desaparición del isómero -
asimétrico debido a la dismutación en triclorotrifluoreta-
10 no y en cloropentafluoretano es superior a la velocidad de
isomerización del isómero simétrico en isómero asimétrico.
Igualmente, la reacción del diclorotetrafluoretano con áci-
do fluorhídrico permite reducir el contenido en isómero -
asimétrico debido a que, posiblemente, la velocidad de -
15 transformación del isómero asimétrico en cloropentafluore-
tano es superior a la del isómero simétrico.

El procedimiento de la invención, debido a los tra-
bajos de Monsieur Louis FOULLETIER, consiste pues en hacer
pasar una mezcla de diclorotetrafluoretanos simétrico y -
20 asimétrico, en estado de vapor o en estado líquido, sobre
un catalizador mantenido a una temperatura comprendida en-
tre 50 y 500°C.

La reacción puede ser catalizada por numerosas sus-
tancias, con eficacia variable. En particular se puede ci-
25 tar -sin que la lista sea limitativa- el carbón activo, la
alúmina activada, los tamices moleculares (en ausencia de
ácido fluorhídrico), fluoruro de aluminio, sales de cromo,
de cobalto, de aluminio, de cobre, de hierro y de molibde-
no. Las sales utilizadas como catalizador pueden ser depo-
30 sitadas sobre un soporte.



1 Cuando la reacción se realiza con el producto en -
estado de vapor, la velocidad espacial utilizada puede es-
tar comprendida entre 5 y 500 litros por hora y por litro
de catalizador.

5 La reacción se puede realizar en presencia de áci-
do fluorhídrico, y entonces se aumenta la duración del ca-
talizador y se obtiene una cantidad mayor de cloropenta- -
fluoretano que se utiliza en la industria frigorífica o -
que sirve de materia prima para la fabricación del hexa--
10 fluoretano utilizado como dieléctrico. La relación molar
HF/diclorotetrafluoretano puede variar desde las proximi-
dades de 0 hasta 1, según la cantidad de cloropentafluore
tano deseada.

15 También se puede mejorar la duración del cataliza
dor trabajando en presencia de cloro libre.

Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran
el procedimiento de la invención.

Ejemplo 1

20 En un autoclave de acero inoxidable se colocan 185
g de una mezcla de diclorotetrafluoretano, 18,5 g de cloru
ro de aluminio anhidro y 1,2 cm³ de agua. El autoclave se
lleva a 140°C. La mezcla empleada contiene el 55% de isó-
mero simétrico. Al cabo de 24 horas de contacto, el conte
nido en este isómero es del 67% y, al cabo de 48 horas, -
25 del 69,5%.

Ejemplo 2

30 En un reactor constituido por un tubo de níquel -
de 25 mm. de diámetro se colocan 50 cm³ de carbón activo.
Se desgasifica este carbón durante 3 horas a 400°C con co
rriente de nitrógeno. Manteniendo la temperatura del reactor



1 en 400°C se hace pasar una mezcla de diclorotetrafluoreta--
nos conteniendo el 92% de isómero simétrico. La velocidad
espacial es de 67 l/h/l (litros de gas inicial por hora y
5 por litro de catalizador). El producto recogido contiene
ploropentafluoretano y triclorotrifluoretano junto a los
diclorotetrafluoretanos. La mezcla de estos últimos así -
recogida y después aislada contiene el 98% de isómero simé
trico.

Ejemplo 3

10 En una operación análoga a la del ejemplo 2, pero
sustituyendo el carbón activo por un catalizador a base -
de fluoruro de litio depositado sobre carbón activo, con
una velocidad espacial de 56 l/h/l a 450°C, la proporción
de isómero simétrico se lleva del 84% al 90%.

15 Ejemplo 4

Operando de la misma manera que en el ejemplo 2,
pero empleando alúmina calcinada a 900°C como catalizador
y trabajando a 450°C con una velocidad espacial de 28 l/h/l
la proporción de isómero simétrico se lleva del 53% al 59,7
20 %.

Ejemplo 5

Se opera de la misma manera que en el ejemplo 2,
pero empleando como catalizador carbón activo impregnado
de sulfato férrico y trabajando a 450°C con una velocidad
25 espacial de 55 l/h/l; la proporción de isómero se lleva -
del 83% al 86,2%, con un rendimiento del 91,7% en cloro--
fluorcarburos (número de moles de clorofluorcarburos por
100 moles de diclorotetrafluorcarburos implicados).

Ejemplo 6

30 El reactor se rellena con 50 cm³ de catalizador -



1 constituido por carbón activo en granos de 1 mm, impregna
do con sal de cromo. A este reactor, calentado a 350°C, se
envía una mezcla de ácido fluorhídrico y diclorotetrafluor
5 etanos, con una relación molar de 0,29 : 1. La mezcla de -
diclorotetrafluoretanos de partida contiene 80,5% de isóme
ro simétrico, la obtenida después de la reacción contiene
89,2% de este mismo isómero. Alrededor del 20% de los di--
clorotetrafluoretanos de partida son transformados en clo
ropentafluoretanos.

10

Ejemplos 7 a 11

Se opera de forma análoga a la descrita en el ejem
plo 5, pero con diversos catalizadores. Los resultados de
los ensayos se dan en la tabla siguiente:

15

Ej. No.	Catalizador	T en °C	Velo cidad espa cial en l/h/l	Rela ción molar HF/ C ₂ F ₄ Cl ₂	Proporción de isómero simétrico en %		Rendi mien to en cloro fluor carbu ros
					En el produc to de parti da	En el produc to pu rifica do	
20	7 Carbón activo impregnado de sal de cobalto	500	68	0,62	52,8	59,2	# 100
	8 Carbón activo y molibdato amónico	400	82	0,29	79,8	83,5	99
	9 Carbón activo y sales de Cr y de Al	350	89,5	0,41	79,5	89,1	89
25	10 (SO ₄) ₃ Cr ₂ - sin soporte	400	72	0,56	80,4	81,1	97
	11 Carbón activo impregnado de sal de cromo	350	127	0,56	80,9	91,1	96

30

Ejemplo 12

En un reactor que contiene 500 litros de carbón ac



1 tivo impregnado de sales de cromo se introduce una mezcla
de 300 kg/h de una mezcla de diclorotetrafluoretanos, 8,4
kg/h de HF y 0,4 kg/h de cloro.

5 Antes de introducir la mezcla de diclorotetrafluor
etanos el reactor es precalentado a 350°C.

Alimentando el reactor con una mezcla al 84% de -
isómero simétrico se obtiene una mezcla de diclorotetra- -
fluoretanos al 91% de isómero simétrico. El producto de -
reacción contiene alrededor del 2% de triclorotrifluoetano
10 y el 11% de cloropentafluoretano. El rendimiento es prácti
camente cuantitativo. Después de 200 horas de funcionamien
to, la eficacia se conserva prácticamente constante.

De la misma forma se obtiene un producto al 95% de
isómero simétrico a partir de un producto al 88% del mismo
isómero.
15

En resumen, la Patente de Invención que se solici
ta, recaerá sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

1. Un procedimiento para el tratamiento de una -
mezcla de diclorotetrafluoretanos simétrico y asimétrico
20 con objeto de eliminar por lo menos una parte de este úl
timo, que consiste particularmente en hacer pasar la mez
cla, en estado de vapor o en estado líquido, sobre un ca
talizador adecuado mantenido a una temperatura compendi
da entre 50 y 500°C.
25

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, ca
racterizado porque comprende las siguientes característi
cas empleadas aisladamente o formando las diferentes com
binaciones técnicamente posibles:

30 a) el catalizador es carbón activo,



1

b) el catalizador es alúmina activada,

c) el catalizador se elige entre los tamices moleculares,

d) el catalizador es fluoruro de aluminio,

5

e) el catalizador se elige entre las sales de cromo, de cobalto, de aluminio, de cobre, de hierro y de molibdeno,

10

f) la sal metálica empleada como catalizador se deposita sobre un soporte, tal como carbón activo o alúmina activada,

g) la reacción se efectúa en presencia de ácido fluorhídrico,

h) la reacción se efectúa en presencia de cloro.

15

3. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita :
"UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE UNA MEZCLA DE DICLOROTETRAFLUORETANOS SIMETRICO Y ASIMETRICO".

20

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de ocho páginas mecanografiadas.

Madrid, 6 de Agosto 1.966

BERNARDO UNGRIA

P.P.

25

30