

EX-I
14955



0131

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

MONTECATINI EDISON S.p.A.

entidad italiana, con domicilio en Foro
Bonaparte 31, Milán, Italia, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COM-
PUESTOS ORGANICOS FLUORADOS Y CLOROFLUORADOS"

= = = = =

Inventores: Martino Vecchio, Luciano Lodi, Vittorio
Fattore e Italo Cammarata.

Prioridad: Solicitud de patente en Italia
nº 8983 Verb. de fecha 14 Septiembre
1965.



MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento me
 jorado para la producción de compuestos orgánicos fluorados
 y en particular se refiere a un procedimiento para mejorar
 5. la vida de los catalizadores utilizados en los procesos de
 clorofluoración en fase vapor de hidrocarburos alifáticos. -

Es conocido, por una serie de solicitudes de patente a
 nombre del mismo solicitante, el preparar compuestos orgáni
 cos fluorados y en particular compuestos clorofluorados, con
 10. altas velocidades de reacción y altos rendimientos, por me
 dio de procesos que comprenden la reacción entre un hidro
 carburo, HF y Cl₂ en presencia de por lo menos un hidrocar
 buru halogenado recirculado de la mezcla de productos, en
 cantidad relativamente grande con respecto a la cantidad mo
 15. lar del hidrocarburo de partida. - - - - -

En tales procesos se emplean catalizadores sólidos, al
 gunos de los cuales deben reactivarse periódicamente dado
 que, durante la reacción de clorofluoración de los hidrocar
 buru saturados, mencionada anteriormente, algo del carbono
 20. que se origina de la carbonización de compuestos orgánicos
 ensucia la masa catalítica, limitando gradualmente la acti
 vidad catalítica. - - - - -

De hecho, la actividad catalítica es influenciada ya



negativamente por depósitos de carbono de aproximadamente el 0.7 % en peso con respecto a la masa catalítica. La reactivación del catalizador, que se hace necesaria debido a tal fenómeno, supone frecuentes interrupciones de la reacción,

5. con una correspondiente pérdida de tiempo que grava considerablemente las condiciones económicas del proceso. - - - -

Se ha hallado ahora que, según esta invención, es posible proporcionar una larga vida a la actividad catalítica proveyendo que la reacción tenga lugar en presencia de oxígeno o aire, lo que evita las frecuentes reactivaciones del catalizador. - - - - -

10.

Es por ello un objeto de esta invención el proporcionar un procedimiento continuo mejorado para la preparación de compuestos orgánicos clorofluorados, que establece una mejora substancial sobre los procedimientos conocidos anteriormente. - - - - -

15.

Otro objeto de esta invención es el de proporcionar un procedimiento continuo y mejorado, simple y económicamente conveniente, para la producción de compuestos orgánicos clorofluorados, obtenidos por clorofluoración en fase vapor de hidrocarburos alifáticos. - - - - -

20.

Otro objeto de esta invención es el de proporcionar un procedimiento continuo mejorado para la producción de compuestos orgánicos clorofluorados, en el cual el catalizador mantiene durante un largo período de tiempo su actividad catalítica sin precisar de reactivaciones frecuentes. - - - -

25.

Aún otro objeto de esta invención es el de proporcio-



nar un procedimiento para la producción de hidrocarburos clorofluorados que permite la utilización de catalizadores particularmente activos que tienen buenas características mecánicas y buena resistencia a la abrasión, al tiempo que son perfectamente económicos y que son fácilmente provisionables. - - - - -

Estos objetos se alcanzan por medio del procedimiento según esta invención, que ofrece, además, la ventaja de reducir al mínimo los tiempos de paro de producción gracias al hecho de que es posible evitar la frecuente reactivación del catalizador, aumentando así la economía de los productos obtenidos. - - - - -

Una ventaja adicional ofrecida por el procedimiento según esta invención reside en el hecho de que se alcanza una larga vida del catalizador por medio de la utilización de sustancias económicas y fácilmente provisionables. - -

Estos y otros objetos, que aparecerán a los entendidos en la materia de la descripción detallada siguiente, se alcanzan, según la presente invención, por medio de un procedimiento que obtiene compuestos orgánicos fluorados, particularmente compuestos clorofluorados, el cual procedimiento comprende el mezclar un hidrocarburo alifático no halogenado que tiene uno o dos átomos de carbono con por lo menos un hidrocarburo halogenado recirculado de la mezcla de productos de reacción, en cantidades relativamente grandes, en comparación con la cantidad del hidrocarburo de partida y al que se añade oxígeno o aire, HF y Cl₂, y luego hacer pa-



sar la mezcla así obtenida sobre un catalizador de fluora-
ción sólo o junto con un catalizador de cloración, a una
temperatura comprendida en el intervalo desde 250°C a 700°C.

- Como realización según esta invención, pueden obtenerse
5. se compuestos orgánicos clorofluorados de la manera siguiente: una mezcla que comprende un hidrocarburo alifático que tiene uno o dos átomos de C, HF, Cl₂, oxígeno o aire, y por lo menos un hidrocarburo halogenado recirculado de la mezcla de reacción, en una cantidad relativamente grande con
 10. respecto a la cantidad del hidrocarburo a clorofluorar, se hace pasar continuamente a través de un lecho de catalizador, por ejemplo un lecho flúido, que puede estar compuesto por óxidos o sales, particularmente por fluoruros o cloruros de Cr, Ni, Co, Al, Ga, V, Zr, Th, Zn, Fe, Pd, Cu, Bi,
 15. Pb y sus mezclas, solos o depositados sobre soportes apropiados, tales como por ejemplo alumina, aluminas fluoradas, sulfato de bario, a temperaturas comprendidas en el intervalo desde 250°C a 700°C, y a presiones comprendidas en el intervalo desde 1 a 15 atmósferas absolutas, durante tiempos
 20. de contacto menores de 30 segundos. - - - - -

El oxígeno, puro o en forma de aire, se alimenta en cantidades comprendidas entre 0.05 % y 10 % en moles con respecto al hidrocarburo a fluorar y comprendidas preferentemente entre 1 % y 5 %. - - - - -

25. La temperatura de la reacción de clorofluoración está comprendida entre 250°C y 700°C y preferentemente entre 350°C y 500°C. - - - - -



El tiempo de contacto puede variar dentro de límites muy amplios, aunque debe considerarse que el incremento de este parámetro conduce a la formación de compuestos más fuertemente fluorados. En general, el procedimiento se conduce con tiempos de contacto del intervalo desde 0.1 a 30 segundos, y preferentemente desde 1 a 10 segundos. - - - -

Los hidrocarburos alifáticos con uno o dos átomos de carbono, utilizados como material de partida, pueden elegirse del grupo de compuestos constituido por metano, acetileno, etileno y etano. Se alimentan en el reactor bajo relaciones molares que varían dentro de un amplio intervalo, según el tipo de producto que se pretende obtener. - - - -

Puede tolerarse fácilmente un contenido de O₂ mayor que el límite de 10 % mencionado anteriormente, en tanto no perjudica el curso de la reacción; sin embargo, en tales casos, surgen dificultades técnicas que se derivan de un exceso de O₂ en la fase de separación y recuperación de los productos por destilación, puesto que el O₂ no reaccionado eleva la tensión de vapor de la mezcla de los productos de reacción a destilar. - - - - -

Los hidrocarburos halogenados recirculados que no sólo sirven como diluyente térmico sino también, por razones que no están aún suficientemente clarificadas, como promotores de la reacción, por aumentar particularmente la velocidad de reacción y por llevar el régimen y el rendimiento de conversión a un nivel sorprendentemente alto, están presentes dentro de la mezcla de reacción en cantidades del orden de 0.5 a 15 moles por mol de hidrocarburo alifático a fluorar.-



30

5. Estos compuestos pueden consistir principalmente en hidrocarburos halogenados que no tengan más de dos átomos de carbono y que contengan por lo menos un átomo de halógeno elegido del grupo que comprende preferentemente el cloro y el fluor. Pueden elegirse de entre los productos intermedios, y los productos y subproductos de la reacción. De cualquier modo, en la mezcla de recirculación pueden estar presentes hidrocarburos halogenados que tengan más de dos átomos. - -

10. Los ejemplos siguientes se dan con el objeto de ilustrar más claramente las características de esta invención sin por ello limitar, en forma alguna, el marco de protección de la misma. - - - - -

15. Más particularmente, a fin de hacer resaltar la importancia de la presencia de oxígeno dentro de la mezcla de reacción con respecto a la vida de la actividad catalítica, se ha realizado un ensayo y se ha indicado en el ejemplo 1, en el cual la reacción se conduce en ausencia de O_2 . - - - -

20. La comparación entre los resultados de dicho ensayo y los de los ensayos realizados en presencia de O_2 , demuestra claramente cómo el O_2 de dentro de la mezcla de reacción aumentará enormemente la vida de la actividad catalítica. - -

Del gráfico anexo podrá deducirse una idea precisa e inmediata del curso de las reacciones en los distintos ensayos. - - - - -

25. En dicho gráfico, la duración en horas de los ensayos se ha señalado sobre las abscisas, mientras que los porcen-



tajes de conversión de HF se han señalado sobre las ordenadas. Las curvas de puntos del gráfico representan las gráficas de los diferentes ensayos con diferentes condiciones de ensayo, distinguidas por los símbolos: - - - - -

- 5. ○ O₂ = 0.025 mol/mol CH₄
- ⊙ O₂ = 0.050 mol/mol CH₄
- × O₂ = 0.01 mol/mol CH₄
- △ O₂ = ausente

EJEMPLO 1

- 10. En un reactor que contiene 560 cc de alumina activada y fluorada, mantenido a una temperatura de 470°C y a presión atmosférica, se alimenta una mezcla gaseosa, compuesta de cloro, ácido fluorhídrico, metano y una mezcla de hidrocarburos halogenados recirculados, según las relaciones molares siguientes: - - - - -

Cloro	4 moles
HF	1.6 moles
CH ₄	1 mol
Mezcla de recirculación	3 moles

- 20. El tiempo de contacto de los gases dentro de la zona catalítica asciende a 3 segundos, mientras que la velocidad de flujo es de 9.5 cm/seg. La mezcla gaseosa, al dejar el reactor, se alimenta en una columna de separación cuya cabeza está refrigerada por una mezcla de tricloroetileno y CO₂.
- 25. En la base de esta columna de separación se colecta una mezcla de productos en estado líquido, que se extrae por medio



de una bomba dosificadora y luego se recircule como mezcla de recirculación, mientras que de la cabeza de la columna de separación se obtiene una mezcla gaseosa que forma el producto bruto de la reacción que, después de lavado, se analiza.-

5. La mezcla de recirculación que se colecta en la base de la columna de separación, después de aproximadamente 210 horas de servicio continuo, presenta la siguiente composición porcentual, en peso: - - - - -

10.	CCl_4	77.70%
	CFCl_3	14.59%
	CHCl_3	4.49%
	CH_2Cl_2	0.24%
	Productos de alto punto de ebullición	2.80%

15. En la tabla 1 siguiente se indican todos los datos relativos al curso de la reacción:

T A B L A 1

Duración ensayo, horas	Conversiones en %			Rendimientos netos con respecto al CH_4 en %		
	Cl_2	HF	CH_4	CFCl_3	CF_2Cl_2	CF_3Cl
después de 25	94.9	97.2	98.2	51.3	46.9	0.5
38	95.9	96.8	98.3	49.8	48.6	0.3
60	96.5	96.2	98.3	52.7	45.1	0.3
84	97.3	94.7	98.2	56.2	42.1	0.3
130	-	91.1	98.8	56.2	42.5	0.1
155	96.3	88.9	98.5	62.9	36.0	0.2
173	98.3	83.9	98.2	67.4	30.6	0.3



EJEMPLO 2

En el mismo equipo que se ha utilizado en el ejemplo 1 y con el mismo proceso operativo, se alimenta una mezcla que está constituida por los compuestos indicados a continuación

5. y que presenta las relaciones molares siguientes: - - - - -

	Cloro	4 moles
	HF	1.6 moles
	CH ₄	1.0 moles
	O ₂	0.01 moles
10.	Mezcla de recirculación	3 moles

La mezcla de recirculación, extraída después de 20 horas de servicio, presenta la siguiente composición porcentual, en peso: - - - - -

	CCl ₄	72.70%
15.	CFCl ₃	18.06%
	CHCl ₃	4.80%
	CH ₂ Cl ₂	2.10%
	Productos de alto punto de ebullición	1.60%

20. En la tabla 2 siguiente se indican los datos relativos al curso de la reacción. - - - - -

./.



T A B L A 2

Duración ensayo, horas	Conversiones en %			Rendimientos netos con respecto al CH ₄ en %		
	Cl ₂	HF	CH ₄	CFCl ₃	CF ₂ Cl ₂	CF ₃ Cl
después de						
20	96.0	96.8	99.1	41.6	56.4	0.5
42	95.4	96.3	98.4	46.3	51.5	0.4
80	95.8	95.5	98.8	49.9	47.9	0.3
125	95.8	94.4	98.4	41.4	56.2	0.1
142	96.4	94.6	99.0	57.5	41.2	0.3
162	96.4	93.6	99.5	58.9	39.6	0.3
188	96.5	93.6	99.4	59.1	39.5	0.3
218	94.8	93.1	99.4	59.5	39.0	0.3
248	94.8	93.0	99.4	61.3	37.6	0.2
262	96.1	92.2	99.7	63.2	35.6	0.1
300	97.1	91.5	98.7	59.9	38.4	0.3
324	96.6	90.6	99.1	59.9	38.7	0.2
345	96.7	91.4	99.0	45.9	52.0	0.4
360	94.5	91.4	99.7	64.1	34.6	0.3

EJEMPLO 3

En el mismo equipo que se ha utilizado en el ejemplo 1 y con el mismo proceso operativo, se alimenta una mezcla que está constituida por los compuestos indicados a continua-

5. ción y que presentan las relaciones molares siguientes:

Cloro	4 moles
HF	1.6 moles
CH ₄	1.0 moles



O₂ 0.025 moles
 Mezcla de recirculación 3.0 moles

La mezcla de recirculación, extraída después de 20 horas de servicio, presenta la siguiente composición porcentual, en peso: - - - - -

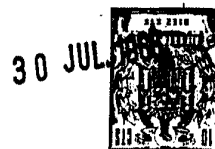
5.

	CCl ₄	72.60%
	CFCl ₃	23.20%
	CHCl ₃	1.50%
	CH ₂ Cl ₂	0.30%
10.	Productos de alto punto de ebullición	2.40%

En la tabla 3 siguiente se indican los datos relativos al curso de la reacción. - - - - -

T A B L A 3

Duración ensayo, horas	Conversiones en %			Rendimientos netos con respecto al CH ₄ en %		
	Cl ₂	HF	CH ₄	CFCl ₃	CF ₂ Cl ₂	CF ₃ Cl
después de						
30	96.7	98.3	98.8	34.2	63.7	1.8
78	98.3	97.7	98.6	36.0	62.0	1.6
172	95.4	98.0	100	36.8	62.0	1.0
220	98.5	97.2	100	36.2	62.9	0.9
268	96.2	98.3	100	37.9	61.0	0.9
433	94.2	97.0	100	33.5	65.6	0.9
476	93.2	97.9	99.5	30.7	68.2	1.1
549	93.4	96.7	100	32.0	67.1	0.9
597	94.4	96.3	100	35.6	63.6	0.8
710	92.0	96.0	99.2	33.3	65.1	0.9
758	93.4	96.7	100	34.6	64.3	0.8
804	93.7	96.3	100	35.9	63.1	0.8
846	95.6	94.3	100	37.0	62.0	0.9
883	95.2	96.0	100	37.8	61.6	0.6
957	93.8	94.7	100	40.6	58.6	0.8



EJEMPLO 4

En el mismo equipo que se ha utilizado en el ejemplo 1 y con el mismo proceso operativo, se alimenta una mezcla que está constituida por los compuestos indicados a continuación

5. y que presenta las relaciones molares siguientes: - - - - -

	Cloro	4 moles
	HF	1.6 moles
	CH ₄	1.0 moles
	O ₂	0.05 moles
10.	Mezcla de recirculación	3.0 moles

La mezcla de recirculación, extraída después de aproximadamente 20 horas de servicio, presenta la siguiente composición porcentual, en peso: - - - - -

	CCl ₄	72.70%
15.	CFCl ₃	16.70%
	CHCl ₃	4.10%
	CH ₂ Cl ₂	0.26%
	Productos de alto punto de ebullición	6.20%

20. En la tabla 4 siguiente se indican los datos relativos al curso de la reacción. - - - - -

./.



T A B L A 4

Duración ensayo, horas	Conversiones en %			Rendimientos netos con respecto al CH ₄ en %		
	Cl ₂	HF	CH ₄	CFCl ₃	CF ₂ Cl ₂	CF ₃ Cl
2	95.3	97.3	97.5	42.0	54.4	0.6
26	95.4	97.8	98.1	41.1	54.4	0.5
50	96.0	96.8	98.1	41.6	56.1	0.8
74	95.7	96.7	98.9	38.9	58.7	0.5
100	95.1	95.8	98.4	39.2	58.1	0.6
120	94.8	96.8	99.0	43.2	53.9	0.7
144	94.8	95.5	99.7	47.3	50.7	0.4
168	95.3	94.9	99.1	44.3	53.5	0.6
188	95.4	95.1	98.3	41.0	56.4	0.4
210	95.0	95.0	97.3	45.8	51.8	0.7
234	94.9	94.3	99.0	44.3	53.5	0.8
258	95.2	94.9	99.0	42.9	53.4	0.7
290	95.6	93.0	99.7	50.5	47.4	0.5
322	95.6	91.9	98.8	47.2	50.6	0.5
356	95.5	91.7	99.0	52.8	44.5	0.7

EJEMPLO 5

En el mismo equipo que se ha utilizado en el ejemplo 1 se alimenta una mezcla que está constituida por los compuestos indicados a continuación y que presenta las relaciones



molares siguientes: - - - - -

5.	Cloro	4 moles
	HF	1.6 moles
	CH ₄	1 moles
	O ₂	0.01 moles
	Mezcla de recirculación	3 moles

La mezcla de recirculación, extraída después de 65 horas de servicio, presenta la composición porcentual siguiente, en peso: - - - - -

10.	CCl ₂ F ₂	0.14%
	CHCl ₂ F	0.01%
	CCl ₃ F	36.00%
	CH ₂ Cl ₂	0.02%
	CHCl ₃	0.70%
15.	CCl ₄	60.80%
	Productos de alto punto de ebullición	2.40%

20. El ensayo se realiza a una temperatura de reacción de 435°C y con un tiempo de contacto de 6 segundos. En la tabla 5 siguiente se indican los datos relativos al curso de la reacción. - - - - -



T A B L A 5

Duración ensayo, horas	Conversiones en %			Rendimientos netos con respecto al CH ₄ en %		
	Cl ₂	HF	CH ₄	CFCl ₃	CF ₂ Cl ₂	CF ₃ Cl
23	94.0	96.5	99.8	47.6	52.1	0.2
47	94.5	95.6	99.8	56.8	41.0	0.1
87	93.7	95.3	99.8	54.5	45.1	0.1
159	96.3	96.0	99.5	58.7	40.6	0.1
199	97.8	95.3	99.1	52.5	47.0	0.1
242	96.4	94.8	99.5	52.0	47.2	0.1
267	96.7	93.5	99.5	54.0	44.9	0.1
316	95.7	92.8	99.8	53.8	45.5	0.1
362	95.5	92.9	99.7	56.3	43.0	0.1
399	94.9	93.1	99.7	57.7	41.6	0.0
444	96.4	93.6	99.5	57.3	41.9	0.0
553	96.3	92.0	99.5	63.3	36.1	0.0
599	94.5	95.2	99.8	-	-	-
637	98.3	91.0	99.8	61.5	38.0	0.0
683	95.6	90.5	99.5	63.4	35.7	0.1

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos fluorados y clorofluorados, obtenidos por medio de la clorofluoración en fase vapor de hidrocarburos alifáticos que tengan hasta dos átomos de carbono con una vida de catalizador mejorada, el cual procedimiento comprende el mezclar dichos hidrocarburos con cloro, ácido fluorhídrico y con, por lo menos, un hidrocarburo halogenado recirculado de la mezcla de los productos de reacción, en relación molar preferentemente alta con respecto al hidrocarburo alifático de partida, y el hacer pasar la mezcla así obtenida sobre un sistema catalítico sólido compuesto de un catalizador de fluoración utilizado sólo o junto con un catalizador de cloración, caracterizado porque en dicho procedimiento la clorofluoración de dichos hidrocarburos alifáticos se conduce en presencia de oxígeno en cantidades molares comprendidas entre 0.05 % y 10 % moles con respecto a los moles de hidrocarburo a fluorar, a temperaturas del intervalo desde 250°C a 700°C, con un tiempo de contacto por debajo de 30 segundos y a presiones del intervalo desde 1 a 15 atmósferas. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el oxígeno está presente dentro de la mezcla de reacción en cantidades comprendidas entre 1 % moles y 5 % moles, con respecto a los moles de hidrocarburo a fluorar. - - - - -

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, ca



racterizado porque la temperatura de la reacción de cloro-
fluoración está comprendida en el intervalo desde 350°C a
500°C. - - - - -

4.- Procedimiento según las reivindicaciones anterior-
5. res, caracterizado porque el tiempo de contacto entre la mez-
cla gaseosa y el catalizador está comprendido en el interva-
lo desde 1 a 10 segundos. - - - - -

5.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS
ORGANICOS FLUORADOS Y CLOROFLUORADOS". - - - - -

10. Todo ello conforme se describe y reivindica en la pre-
sente memoria que consta de dieciocho hojas, foliadas y me-
canografiadas por una sola de sus caras, y de una lámina de
dibujos que la ilustra.

BARCELONA, 30 JUL. 1966

P. A. M. CURELL SUÑOL

