

Fw 5217



346951

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormals Meister Lucius &
Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (Main)
(Republica Federal Alemana) por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS FLUORADOS DE
HIDROCARBUROS ALIFATICOS"

Memoria Descriptiva

El presente invento se refiere a un procedimiento para la obtención de compuestos fluorados de hidrocarburos alifáticos mediante la desproporción de hidrocarburos alifáticos fluorados.

Como la fluoración de hidrocarburos alifáticos halogenados mediante ácido fluorhídrico proporciona una pluralidad de



productos fluorados de los que tan solo una parte son interesantes desde el punto de vista técnico, existe el deseo de transformar los otros compuestos, menos aprovechables, en productos valiosos, sin para ello emplear otros productos químicos.

10 Es conocido ya el desproporcionar hidrocarburos alifáticos fluorados, a saber, de tal forma, que si se producen compuestos que en parte, tienen un contenido más elevado y, en parte un contenido más bajo de flúor que los compuestos de partida. La reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador. Como
15 tales han sido propuestos ahora el AlCl_3 , el AlF_3 y el Cr_2O_3 . Así, por ejemplo, se sabía que se podían hacer reaccionar el monofluorotriclorometano y el difluorodiclorometano en presencia de AlCl_3 y de AlF_3 . Asimismo era sabido que con un catalizador de Cr_2O_3 se puede transformar tetrafluorodicloroacetona en hexa-
20 fluoroacetona.

 Se ha descubierto ahora un procedimiento para la obtención de compuestos fluorados de hidrocarburos alifáticos mediante desproporción en un catalizador a temperatura elevada, procedimiento que está caracterizado por el hecho de hacerse pasar hidrocarburos alifáticos fluorados, con 1 - 4 átomos de C y que, además de al menos un átomo de F, contienen ligado en el mismo átomo de carbono otro átomo de F, Cl, o Br, por encima de un catalizador a 20 - 500° C, que puede ser obtenido mediante fluoración
25 de un hidróxido del cromo trivalente con ácido fluorhídrico, a



30 temperatura elevada, conforme a la patente francesa nº 1.343.392.
También pueden ser sometidas al procedimiento citado mezclas de
los hidrocarburos alifáticos fluorados, entre sí. Asimismo se
pueden someter al procedimiento citado los hidrocarburos alifá-
35 ticos fluorados mencionados, en mezcla con hidrocarburos alifá-
ticos no fluorados de 1 - 4 átomos de C, pero que al menos en
un átomo de C contienen ligado por lo menos 2 átomos de halógeno
del grupo consistente en Cl y Br.

Un catalizador a emplear conforme al presente procedi-
miento, tiene la composición empírica Cr: F: O=1: (2 a 1) :
40 (1 a 2) y debe ser considerado como fluoruro de cromilo.

Como productos de partida para la desproporción se pre-
fieren los derivados halogenados del metano, etano, propano y/o
butano, es decir, de hidrocarburos de la fórmula general C_nH_{2n+2}
(n = 1 a 4), y sobre todo aquellos en que 1 a n+1 átomos de H
45 están sustituidos por flúor y que además únicamente contienen
cloro y 0 a 2 átomos de hidrógeno.

Ahora bien, se puede partir asimismo de mezclas de ta-
les compuestos halogenados de hidrocarburos, que contengan com-
puestos de distinto grado de fluoración.

50 Entre los productos finales se encuentran en muchos ca-
sos también compuestos sin fluorar, es decir, compuestos que han
intercambiado su fluor por otro halógeno. Así, por ejemplo, se
obtienen a partir de CCl_3F , además de CCl_2F_2 y $CClF_3$, también
 CCl_4 .



55 Una ventaja especial del procedimiento conforme al invento estriba en que también, a la inversa, se pueden hacer pasar sobre el catalizador de acuerdo con el invento mezclas de compuestos fluorados y de compuestos que, si bien están halogenados no se hallan fluorados. Entre los compuestos fluorados son preferibles a este particular los que se producen a partir de los no fluorados empleados, mediante el intercambio de uno o varios átomos de halógeno por flúor. Son especialmente preferibles las mezclas de compuestos muy fluorados, con sus compuestos clorados, correspondientemente sin fluorar, por ejemplo, de CClF_3 y CCl_4 60 CHF_3 y CHCl_3 ó $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$ y C_2Cl_6 . Del tratamiento de tales mezclas sobre el catalizador se obtienen, además de los componentes de partida, los compuestos de una fluoración media correspondientes al equilibrio químico, y que frecuentemente son más solicitados por su punto de ebullición más elevado, que los compuestos de 70 fluoración alta.

La desproporción se lleva a cabo a temperaturas de 20 - 500° C, preferentemente de 80 - 400° C. Para compuestos de C_1 que oscilan convenientemente entre 80 - 200° C. Para la obtención de CCl_2F_2 a partir de CCl_3F , se aplican convenientemente temperaturas de entre 80 y 150° C. 75

Como en todas estas reacciones se trata de reacciones sin variación de volumen, puede el procedimiento ser puesto en práctica, tanto a presión normal, como también a presión elevada o reducida.



80 Una ventaja del procedimiento conforme al invento frente al estado actual de la técnica, es la de que es muy selectivo. Así, por ejemplo, mientras que en el tratamiento de CCl_3F (= R 11) sobre AlCl_3 y AlF_3 se obtienen a 100°C aproximadamente 4% de CClF_3 (= R 13) además del CCl_2F_2 (= R 12) deseado, convirtiéndose ya a
85 170°C 78% del CCl_3F (= R 11) empleado en el aquí indeseable CClBr no se obtienen por el procedimiento de acuerdo con el invento nada más que 2% de CClF_3 (= R 13) cuando se llega a 200°C y partiendo de CCl_3F (= R 11), además de 85% del deseado CCl_2F_2 (= R 12). A 120°C , por ejemplo, no se forma todavía ningún CClF_3 . (R = 13)
90 aquí indeseable, mientras que 89% de la sustancia de partida CCl_3F (= R 11) se convierten en CCl_2F_2 (= R 12) + CCl_4 .

Ejemplo 1

Sobre un catalizador obtenido mediante fluoración de óxido de cromo verde (= verde Guignet) en forma de dados, se ha
95 ce pasar a 120°C CFCl_3 en estado gaseoso, con una carga de 400 g de CFCl_3 /litro de catalizador y hora.

El CFCl_3 es desproporcionado en un 89% en CCl_4 + CF_2Cl_2 . Prácticamente no se producen pérdidas del producto.

Ejemplo 2

100 Sobre 1 litro de catalizador obtenido mediante fluoración de hidróxido de cromo y que se encuentra en un tubo de 50 mm de ancho interior, se hacen pasar a 300°C 200 g de CF_2Cl_2 a la hora. Los gases que escapan del horno contienen en porcentaje



105 molar 0,6% de CF_4 , 55,0% de CF_3Cl , 11,8% de CF_2Cl_2 , 9,4% de $CFCl_3$
23,2% de CCl_4 , prácticamente no se producen pérdidas del produc-
to.

Ejemplo 3

110 Sobre un contacto obtenido mediante fluoración de óxi-
do de cromo verde (verde Guignet) se hacen pasar a 100° C 100 g
de CHF_2Cl /litro y hora. Los gases que abandonan el catalizador
contienen en porcentaje molar 65,1% de CHF_3 , 2,0% de CHF_2Cl , 1,6%
de $CHFCl_2$, 31,3% de $CHCl_3$. No se producen pérdidas del producto.

Ejemplo 4

115 Sobre un catalizador obtenido mediante fluoración de
hidróxido de cromo se hacen pasar a 200° C 200 g de $C_2F_3Cl_3$ /litro
de catalizador y hora. Los gases que abandonan el reactor contie-
nen, en composición molar, 0,5% de C_2F_5Cl , 38,1% de $C_2F_4Cl_2$, 27,0%
de $C_2F_3Cl_3$, 33,4% de $C_2F_2Cl_4$, 1,1% de $C_2FCl_5 + C_2Cl_4$.

Ejemplo 5

120 Sobre un catalizador como en el ejemplo 4º, se hacen
pasar a 300° C 100 g de CF_3Cl y 150 g de CCl_4 /litro y hora. Los
gases que abandonan el horno contienen entonces, en composición
molar, 0,5% de CF_4 , 49,5% de CF_3Cl , 22,2% de CF_2Cl_2 , 10,7% de
 $CFCl_3$, 35,0% de CCl_4 . No se producen pérdidas del producto.

125 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Ale-
mania el día 12 de Noviembre de 1966 con el número F 50 664 IVb/
120, se acoge a los beneficios del artículo 5º del vigente Esta-
tuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio
de la Unión.



130

R E I V I N D I C A C I O N E S

= = = = =

135 1).- Un procedimiento para la obtención de compues-
tos fluorados de hidrocarburos alifáticos, mediante despro-
porción en un catalizador a temperatura elevada, caracteriza-
do por hacerse pasar hidrocarburos alifáticos fluorados con
1 - 4 átomos de C, que a la vez que por lo menos un átomo de
F, llevan ligado al mismo átomo de carbono otro átomo de F,
Cl, o Br, a 20 -500^o C. sobre un catalizador obtenible median-
te fluoración de un hidróxido del cromo trivalente con ácido
fluorhídrico, a temperatura elevada.

140

2).- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 1, caracterizado por ser sometidas al procedimiento ci-
tado mezclas de los mencionados hidrocarburos alifáticos
fluorados, entre sí.

145

3).- Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-
ción 1, caracterizado porque los citados hidrocarburos alifá-
ticos fluorados son sometidos al procedimiento mencionado mez-
clados con hidrocarburos alifáticos exentos de fluor con 1 -
4 átomos de C, pero que al menos en un átomo de C contienen
ligado por lo menos 2 átomos de halógeno del grupo consisten-
te en Cl y Br.

150

4).- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUES-
TOS FLUORADOS DE HIDROCARBUROS ALIFATICOS".



Esta Memoria consta de 8 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 9 de Noviembre de 1967

bae