

352325

P.- 38.013

nº PV 103208
B 2319-3 AT

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

a nombre de COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

entidad / de nacionalidad francesa

con domicilio en 29, rue de la Fédération, París, Francia

por: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE FLUORURO DE CLORILO"
(Clase Internacional Colb Cl01)

9.5.68



El presente invento de Jacques Gillardeau e Ives Macheteau tiene como objeto un procedimiento de preparación de fluoruro de clorilo. Este procedimiento, cuya principal aplicación reside en la preparación de carburantes para cohetes, se obtiene generalmente, en los procedimientos conocidos, a partir del dióxido de cloro ClO_2 . En un primer procedimiento, el fluoruro de clorilo ClO_2F se obtiene por reacción contralada del fluor sobre el dióxido de cloro ClO_2 , diluido en nitrógeno, a la temperatura ordinaria. En otros procedimientos, el flúor es reemplazado por el difluoruro de plata o el trifluoruro de bromo. En todos los casos, la realización de estas reacciones se hace muy difícil por el hecho de que el dióxido de cloro es un explosivo.

Igualmente se ha propuesto preparar el fluoruro de clorilo por acción del trifluoruro de bromo sobre el clorato de potasio. No obstante, si los reactivos se utilizan en cantidades importantes, la reacción puede resultar explosiva con un fuerte desprendimiento de oxígeno. Además, las reacciones entre sólido y líquido son más delicadas de realizar.

El presente invento propone un procedimiento de preparación de fluoruro de clorilo que permite superar los inconvenientes de los procedimientos anteriores y que evita especialmente el empleo de productos explosivos tales como ClO_2 . Este procedimiento se caracteriza esencialmente porque comprende la reacción del monóxido de cloro ClO con el difluoruro de plata.

La reacción del monóxido de cloro con el difluoruro de plata se efectúa preferentemente a una temperatura

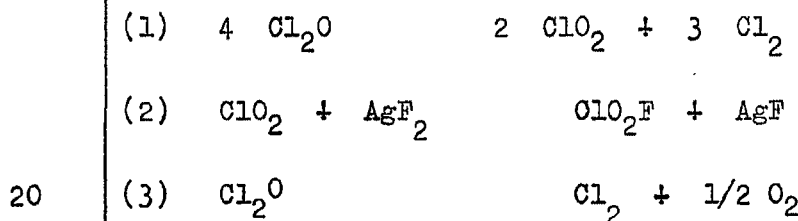


comprendida entre 50 y 75°C y preferentemente del orden de 65 a 70°C. El empleo del monóxido Cl₂O no presenta los riesgos de explosión que se encuentran con el dióxido ClO₂.

5 El monóxido de cloro utilizado en la reacción puede ser preparado a su vez por cualquier procedimiento conocido. Según una característica secundaria del invento, se obtiene por acción del cloro sobre el óxido mercúrico.

10 La reacción del monóxido de cloro con el difluoruro de plata proporciona, además del fluoruro de clorilo, cloro y oxígeno en calidad de productos secundarios:

Puede suponerse (sin que esta interpretación pueda justificar ninguna limitación del alcance de la presente patente) que las reacciones son las siguientes:



En efecto, los inventores han comprobado que el monóxido Cl₂O se disocia por encima de 50°C proporcionando el dióxido. En la reacción según el invento, el dióxido formado según (1) se transformaría inmediatamente con el AgF₂ según la ecuación (2).

25 Además, se ha observado que el rendimiento de fluoruro de clorilo disminuye muy rápidamente cuando la temperatura a la que se efectúa la reacción del monóxido de cloro con el difluoruro de plata se eleva hasta más de 70°C.

30



Según un modo de realización preferido del invento, el cloro liberado es recuperado para servir para la preparación del monóxido de cloro por reacción con óxido mercurio. Además, el monofluoruro de plata dejado por la reacción es utilizado convenientemente para regenerar el difluoruro por acción del trifluoruro de cloro.

Seguidamente se describe, a título de ejemplo no limitativo, un modo de realización particular del procedimiento objeto del invento, realizado recurriendo a la instalación representada esquemáticamente en la figura única adjunta.

El monóxido de cloro se prepara en primer lugar por acción del cloro sobre el óxido mercurio; el cloro utilizado es cloro muy puro, que proviene de la acción del trifluoruro de cloro ClF_3 sobre NaCl . El óxido mercurio, mezclado con Kieselguhr (tierra de infusorios) que actúa como moderador, está dispuesto en una cámara de reacción con platos. Después de desgasificación del HgO bajo vacío secundario a 150°C , se introduce lentamente y a la temperatura ambiente, una cantidad determinada de cloro. Mediante sucesivas recogidas con nitrógeno líquido y separaciones, se hace pasar varias veces al gas de reacción sobre el polvo de HgO . De esta manera, se puede alcanzar un rendimiento de Cl_2O próximo a 80%.

Para la preparación propiamente dicha del fluoruro de clorilo, se dispone difluoruro de plata en una cámara de reacción con platos.

Después de desgasificación bajo vacío secundario, a $40-50^\circ\text{C}$, del AgF_2 , el monóxido de cloro es introducido rápidamente en la cámara de reacción enfriada con



K 7

nitrógeno líquido. Seguidamente, se calienta la cámara hasta 65-70°C durante 1 hora. A esta temperatura, parece despreciable la reacción parásita (3).

5 Finalmente, se obtiene una mezcla de ClO_2F , de cloro y de muy pequeñas cantidades de oxígeno. Estos dos últimos constituyentes son eliminados con facilidad por recogida con hielo carbónico y bombeo. En la cámara de reacción queda monofluoruro de plata AgF . El cloro puede ser recuperado para una nueva preparación de Cl_2O y, por la acción de trifluoruro de cloro, ClF_3 a 50°C sobre el AgF formado, permite regenerar AgF_2 .

10 El espectro de infrarrojos del producto obtenido y el análisis por microsublimación muestran que el ClO_2F preparado según este método tiene una pureza de 99,95%. El rendimiento es del orden de 35%. Es posible conservar el ClO_2F en recipientes de Monel, previamente tratados con flúor, sin observar degradación.

15 Un ejemplo de realización de la reacción de ClO_2 sobre AgF_2 se describe seguidamente de una manera más detallada. La instalación utilizada está constituida esencialmente por una cámara de reacción 1 y por cuatro recipientes 2,3,4 y 5, que se pueden sumergir en cubas de fluido refrigerantes para asegurar la recogida por condensación del Cl_2O destinado a la reacción, de los productos obtenidos o del ClO_2F purificado. Estos diferentes aparatos están unidos unos con otros por conductos 23 y comprenden cada uno una válvula de aislamiento.

20 La instalación comprende además un receptor de presión 6, un manómetro 7, una toma de muestras 8, y una válvula 19 que permite unir los conductos 23 con un

9.5.68



circuito de bombeo no representado, para hacer el vacío.

La cámara de reacción I contiene una serie de platos destinados a recibir difluoruro de plata bajo forma de polvo. Esta cámara es calentada con ayuda de un horno anular 21. La temperatura es medida con ayuda de un termo-par 22 de hierro y constantan, colocado entre la cámara 1 y el horno 21.

La cantidad necesaria de polvo de AgF_2 es dispuesta primeramente en la cámara de reacción 1; es función de la cantidad de ClO_2F que se desea preparar. El monóxido de cloro Cl_2O está contenido en el recipiente 2; es mantenido en el estado condensado (por enfriamiento con nitrógeno líquido, o sea a -195°C).

Después de desgasificación bajo vacío secundario, a $40-50^\circ\text{C}$; de la cámara de reacción 1 por el circuito de bombeo, se cierra la válvula de puesta en vacío 19 y se enfría hasta -195°C el recipiente 3 sumergiéndolo en nitrógeno líquido. Después, se abren las válvulas 12, 11 y 13, asociadas respectivamente con el recipiente 2 de Cl_2O , con la cámara 1 y con el recipiente 3, y se vuelve a calentar el recipiente 2. En el curso de este nuevo calentamiento, el Cl_2O se evapora y se vierte el recipiente 3 donde es recogido bajo forma condensada, después de haber atravesado la cámara de reacción 1.

Seguidamente, se cierra la válvula 11 y se vuelve a calentar el recipiente 3 para liberar el monóxido de cloro en la cámara 1 que contiene AgF_2 . Se mantienen los reactivos en contacto durante una hora. Después se abren las válvulas 11 y 14 y se recogen los productos de la reacción a -78°C en el recipiente 4, enfriado mediante



hielo carbónico.

Los productos condensados en el recipiente 4 están constituidos por ClO_2F , por cloro y por muy pequeñas cantidades de oxígeno. A la temperatura de -78°C , la tensión de vapor del ClO_2F es de 8,6 torr y la del cloro es de 60 torr. La fase condensada en el recipiente 4 contiene por lo tanto casi la totalidad del ClO_2F y una parte del cloro. Hay que hacer observar que los vestigios de oxígeno son despreciables si la reacción se ha efectuado a una temperatura que no pase de 70°C .

Estado cerradas las válvulas 11, 12 y 19, se expande la fase vapor del recipiente 4 abriendo la válvula 14. La válvula 16 abierta permite medir la presión de expansión con ayuda del receptor de presión 6. La válvula 14 es cerrada de nuevo y el vapor contenido en los conductos 23 más allá de la válvula 14 es eliminado por bombeo, abriendo la válvula 19.

Por expansiones sucesivas se disminuye la tensión de vapor de la fase condensada en el recipiente 4 hasta 6,8 torr. Esta presión se alcanza, en efecto, cuando todo el cloro ha sido eliminado de la fase condensada contenida. Se controla la ausencia de cloro en el ClO_2F por microsublimación, retirando por 8 una muestra del vapor del recipiente 4.

Así purificado, el fluoruro de clorilo ClO_2F es recogido en el recipiente 5 por recogida con nitrógeno líquido (a -195°C). El manómetro 7, después de nuevo calentamiento del recipiente 5 y de evaporación total del ClO_2F , permite conocer la presión total del ClO_2F preparado.

9.5.68



La instalación comprende además, sobre el circuito de bombeo, un colector frío a -195°C (colector que no figura en el esquema) que permite retener la totalidad del cloro. Este último puede ser utilizado seguidamente de nuevo para la preparación de Cl_2O , a pesar de la presencia de un poco de ClO_2F , que no presenta ningún inconveniente:

Como variante del modo de realización anteriormente descrito, se puede enviar directamente Cl_2O sobre AgF_2 sin pasar por un colector frío (recipiente 3).

Según otra variante, mejor adaptada para una producción a gran escala, la preparación del Cl_2O y su reacción con AgF_2 para proporcionar ClO_2F se efectúan de manera continua en dos cámaras de reacción dispuestas en serie.

La primera cámara contiene una mezcla de óxido mercuríco y de Kieselguhr a la temperatura ambiente. Es atravesada por una corriente de cloro que reacciona para dar Cl_2O . La longitud de esta cámara y la superficie de contacto de los reactivos son función del caudal deseado de Cl_2O .

La segunda cámara contiene AgF_2 calentado hasta temperatura constante. Es atravesada por una corriente de Cl_2O . El caudal debe ser bastante lento y la superficie de contacto debe ser elevada para tener un rendimiento importante. La corriente gaseosa que sale de esta segunda cámara es ClO_2F gaseoso contaminado por Cl_2 y O_2 . Para permitir una fabricación continua, se prevén dos pares de cámaras similares que funcionan alternativamente, estando un par en curso de regeneración mientras que el otro está



en funcionamiento.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia el 18 de abril de 1.967, bajo el Nº P.V. 103208, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

N O T A

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:

1.- Procedimiento de preparación de fluoruro de clorilo, que comprende la reacción de monóxido de cloro Cl_2O sobre difluoruro de plata AgF_2 .

2.- Procedimiento de preparación de fluoruro de clorilo según la reivindicación 1, en el cual la reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre 50 y 75°C.

3.- Procedimiento de preparación de fluoruro de clorilo según la reivindicación 2, en el cual la reacción se efectúa a una temperatura del orden de 65 a 70°C.

4.- Procedimiento de preparación de fluoruro de clorilo según una cualquiera de las precedentes reivindi-

9.5.68



17 M

caciones, en el cual la reacción se efectúa por circulación de Cl_2O gaseoso sobre un polvo de AgF_2 .

5 5.- Procedimiento de preparación de fluoruro de clorilo según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, que comprende la preparación del Cl_2O por acción del cloro sobre el óxido mercuríco.

6.- Procedimiento de preparación de fluoruro de clorilo.

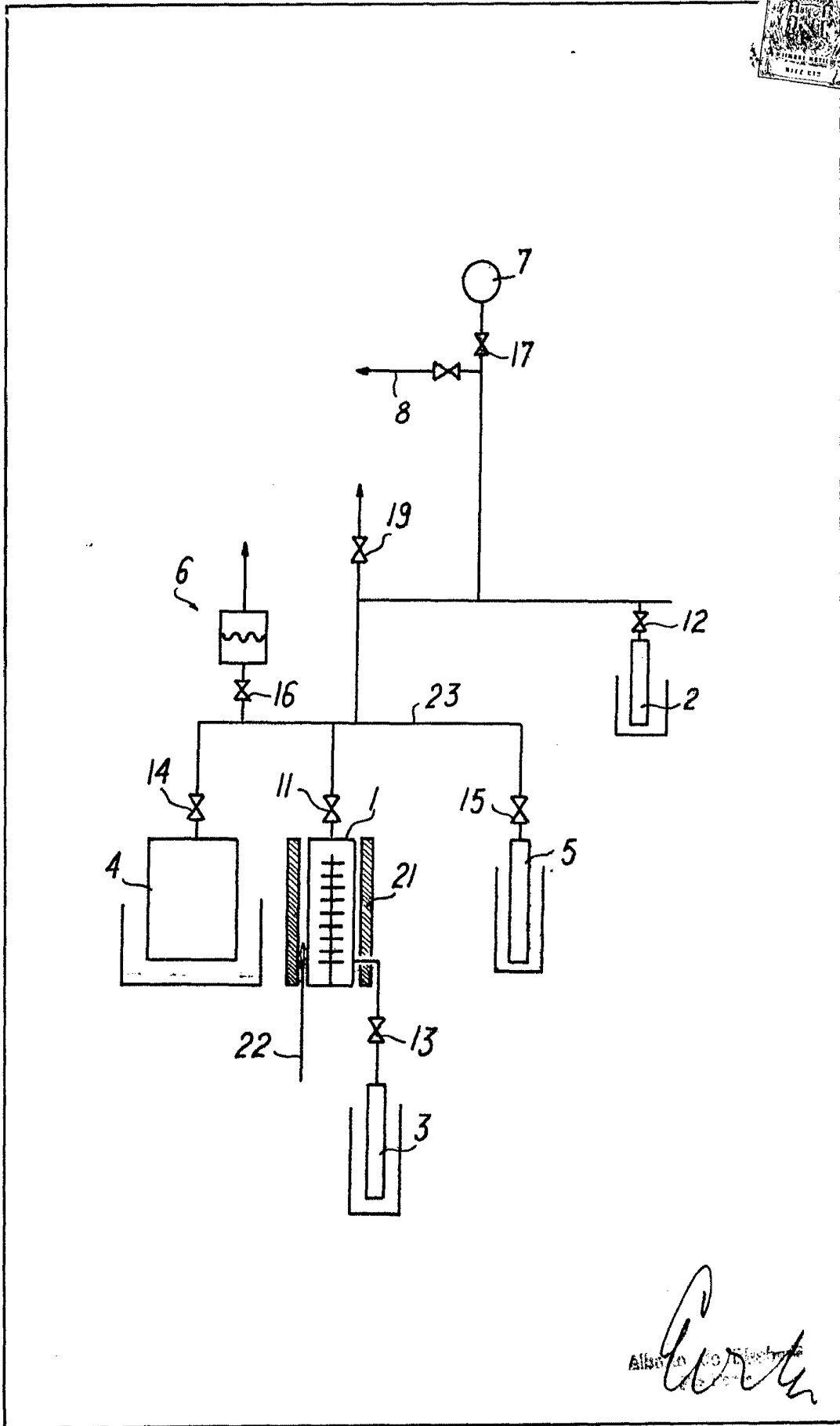
10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 MAY. 1968

P.A.

Alberca de Elzabara
[Handwritten signature]



Albertin
Electronique