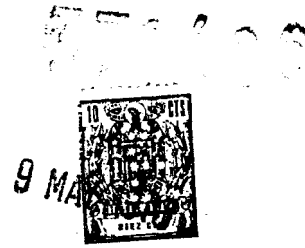


P.- 44.437

Case "B.1076" pd

379486



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C.07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de MONTECATINI EDISON S.p.A.

entidad / ~~de nacionalidad~~ italiana

con domicilio en Foro Buonaparte 31, Milán, Italia.

por: " UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE METANO CLOROFLUORADOS " (clase internacional C07c)

9 MAY 1954



El presente invento concierne a un procedimiento para preparar derivados de metano clorofluorados y, más particularmente, se refiere a un procedimiento mejorado para la producción de derivados de metano clorofluorados partiendo de metano y cloro y utilizando, en calidad de fuente de flúor, fluoruro de calcio o sustancias que contienen fluoruro de calcio (por ejemplo fluorita), en presencia de hidrocarburos halogenados.

Los derivados de metano clorofluorados obtenidos (CFCl_3 , CF_2Cl_2 , etc.) son importantes productos que ofrecen posibilidades de aplicación de grán interés.

Dichos productos pueden ser utilizados, en efecto, entre otras aplicaciones, en el campo de la denominada técnica de los aerosoles y de productos espumados, tales como por ejemplo espumas de poliuretano, o incluso en calidad de líquidos refrigerantes, en calidad de disolventes, etc.

Es sabido preparar derivados de metano clorofluorados por reacción de CCl_4 con fluorita en un lecho fluido.

Sin embargo, esta técnica, aparte de la necesidad de un hidrocarburo ya halogenado disponible, tiene también la desventaja de provocar fenómenos de aglomeración y/o aglutinación de las partículas de fluorita debido al CaCl_2 que se forma durante la reacción, los cuales fenómenos son extremadamente perjudiciales para el trabajo del lecho fluido.

Es sabido también preparar derivados de metano clorofluorados por reacción en fase gaseosa de metano con



cloro y fluorita en estado sólido, utilizandose esta última de acuerdo con la técnica del lecho fluido.

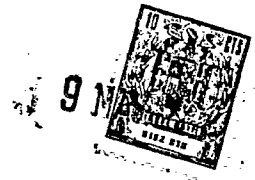
5 Con el fin de mejorar las condiciones de fluidificación del lecho se ha sugerido la utilización de diluyentes sólidos mezclados con la fluorita, por ejemplo: carbón, SiO_2 ó Al_2O_3 , lo cual en realidad introduce una complicación en el proceso.

10 Finalmente, para la resolución del problema de una fluidificación mejorada del lecho fluido, se ha sugerido tambien la utilización de fluorita homogéneamente granulada en forma de partículas esferoidales, particularmente apropiadas para la utilización en un lecho fluido, obtenidas secando por pulverización una suspensión de fluorita en H_2O que contiene pequeñas cantidades de CaCl_2 en calidad de aglutinante. Las partículas esferoidales previamente formadas así obtenidas pueden ser alimentadas subsiguientemente en un reactor de clorofluoración que trabaja de acuerdo con la técnica del lecho fluido.

20 Por lo tanto, el objeto de este invento es el de crear un procedimiento más mejorado para la preparación de derivados de metano clorofluorados por reacción en fase gaseosa de una mezcla que consiste en metano y cloro con fluoruro de calcio o con una sustancia que contiene fluoruro de calcio (por ejemplo fluorita), en el estado sólido de acuerdo con la técnica del lecho fluido.

25 Otro objeto de este invento es el de proporcionar un procedimiento bien controlable en el aspecto térmico para la preparación de derivados de metano clorofluorados, y que permita elevadas velocidades de reacción y que sea de trabajo simple y de buena eficacia.

8.4.70



Todos estos objetos, y todavía otros más, que se desprenderán con más claridad para el técnico en la materia de la siguiente descripción, pueden lograrse, de acuerdo con el invento, mediante un procedimiento mejorado para la preparación de derivados de metano clorofluorados por reacción de una mezcla gaseosa que consiste en metano, cloro y al menos un hidrocarburo halogenado o en tetracloruro de carbono y en dicho hidrocarburo, con fluoruro de calcio sólido o con una sustancia que contiene fluoruro de calcio, de acuerdo con la técnica del lecho fluido, a temperaturas comprendidas entre 450 y 550° C, caracterizado porque la sustancia sólida utilizada que contiene fluoruro de calcio y que tiene una granulometría de al menos 90 % en peso por debajo de 50 micras, es alimentada dentro del reactor en forma de una suspensión en al menos una parte del hidrocarburo halogenado en el estado líquido, preferentemente como una recirculación del mismo.

Trabajando de acuerdo con el invento, a causa de la reacción entre metano, cloro y fluoruro de calcio, se forma cloruro de calcio que actúa como aglutinante sobre las partículas alimentadas en suspensión, facilitando de este modo el crecimiento de los gránulos previamente existentes, así como la formación de nuevos gránulos sustancialmente esferoidales particularmente apropiados para un lecho fluido.

El procedimiento se puede llevar a cabo a temperaturas comprendidas entre 450 y 550° C, tal como ya se ha mencionado anteriormente, y con tiempos de contacto de la fase gaseosa con el lecho de fluoruro de calcio que pueden variar dentro de amplios límites, hasta valores de alrede-

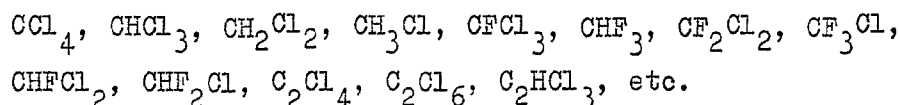


dor de 60 segundos, ya que de estos tiempos de contacto dependen en gran manera tanto la formación y la distribución de tamaños de los gránulos del lecho fluido, como también el rendimiento de conversión del metano en el deseado derivado clorofluorado.

La granulometría del fluoruro de calcio alimentado está comprendida, en general, entre 1 micra y 44 micras, por razones prácticas, en la operación de trituración.

El fluoruro de calcio es alimentado según una proporción molar sustancialmente estequiométrica, aunque un exceso no es perjudicial para el proceso. El cloro y el metano son introducidos en el reactor según una proporción molar de Cl_2/CH_4 comprendida entre 3,5 y 4,5.

El hidrocarburo halogenado consiste en al menos un hidrocarburo que contiene de 1 a 2 átomos de carbono, y se escoge entre reactivos los compuestos intermedios, los productos y los subproductos de la reacción. Los hidrocarburos en cuestión consisten preferentemente en al menos un compuesto escogido entre:



La composición de la mezcla de los hidrocarburos halogenados puede variar dentro de amplios límites, dependiendo de las condiciones de reacción y en relación con la composición de los productos deseados. Estos hidrocarburos, aparentemente, no participan en la reacción ya que se encuentran inalterados al final del proceso y pueden ser recirculados bien sea de modo continuo bien sea de modo in-



termitente de acuerdo con el invento.

La proporción cuantitativa entre el hidrocarburo halogenado y la mezcla gaseosa alimentada de CH_4 y Cl_2 varia dependiendo de las condiciones de reacción, con las
5 exigencias de regulación de calor y con los productos que se desean obtener principalmente.

Además, la concentración del sólido (fluoruro de calcio) en el hidrocarburo halogenado en el estado líquido, está relacionada con el tipo y las características del sis-
10 tema de alimentación utilizado. Finalmente, la técnica objeto de este invento puede ser aplicada bien sea en un reactor de lecho fluido de una única etapa, bien sea en etapas sucesivas con más de un lecho fluido.

De acuerdo con una forma de realización preferi-
15 da, aunque no exclusiva, el procedimiento de acuerdo con este invento se lleva a cabo alimentando dentro del reactor, además de metano, cloro y llegado el caso de parte del hidrocarburo halogenado en fase gaseosa, el fluoruro de calcio en forma de suspensión en parte de, o en la totalidad
20 del hidrocarburo halogenado en el estado líquido. Los productos de reacción son recuperados y separados a continuación de acuerdo con los diversos métodos sugeridos por la técnica.

La presión no es un parámetro crítico, y puede
25 ser mantenida en valores sustancialmente de la atmosférica. Gracias a las simples condiciones operativas, el procedimiento se hace particularmente conveniente.

Una ventaja estriba en la posibilidad de llevar
30 a cabo la reacción de clorofluoración del metano simultáneamente con la granulación del fluoruro de calcio, alimentado en forma de suspensión en el hidrocarburo halogenado



en el estado líquido, evitando de este modo la operación preliminar de la preparación del lecho de fluoruro de calcio granular y el correspondiente gasto de energía requerida (evaporación, etc.).

5 Todavía otra ventaja estriba en el hecho de que la evaporación del hidrocarburo halogenado en la que está suspendido el fluoruro de calcio, es particularmente útil para absorber la considerable cantidad de calor desarrollado por la reacción. Como cuestión de hecho, la reacción de
10 clorofluoración del metano es exotérmica y, por lo tanto, cuando se lleva a cabo el proceso, es necesario disponer medios para la disipación de parte del calor que se ha liberado. Esta dispersión del calor, además de mediante los métodos convencionales conocidos sugeridos por la técnica,
15 puede lograrse de modo conveniente regulando apropiadamente la cantidad de hidrocarburo halogenado líquido utilizado, cuya evaporación contribuye a la regulación térmica de todo el sistema.

 Otra ventaja particularmente interesante adicional está dada por la posibilidad de alimentar el fluoruro
20 de calcio o el producto que lo contiene en el tamaño granulométrico más apropiado, es decir en un tamaño particularmente fino, (ya es sabido que la reactividad del fluoruro de calcio está relacionada, entre otras cosas, también
25 con su tamaño), tal como ocurre en realidad cuando se trabaja de acuerdo con este invento cuando el fluoruro de calcio, después de la evaporación del hidrocarburo halogenado líquido en la que está suspendido, se encuentra por su
30 parte en el medio de reacción en forma de partículas de tamaño fino que tienen una elevada reactividad.



Finalmente, otras ventajas están representadas por la fácil alimentación del fluoruro de calcio sólido en suspensión en el hidrocarburo halogenado líquido, lograda por medio de bombas, incluso cuando dentro del reactor existen sobrepresiones, y por la simultánea granulación del fluoruro de calcio a la forma de esferoides particularmente apropiados para la técnica del lecho fluido.

En cualquier caso, el fluoruro de calcio que no es retenido en el reactor puede ser recuperado por medio de métodos convencionales y puede ser recirculado, aumentando de este modo el rendimiento de granulación del sistema.

El invento será descrito ahora con más detalle mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

Se llevaron a cabo dos tipos de ensayos:

(a) Clorofluoración del CH_4 con cloro y fluorita, en presencia de una recirculación que consistía en CCl_4 líquido, en el que había sido suspendida la fluorita (Ejemplos 1 y 2).

(b) Fluoración del CCl_4 con fluorita alimentada en forma de suspensión en una parte del CCl_4 líquido (Ejemplo 3).

En el Ejemplo 3, llevado a cabo bajo las mismas condiciones de alimentación de la fluorita que en los Ejemplos 1 y 2, partiendo de CCl_4 y fluorita, se muestra particularmente como tienen lugar simultáneamente una reacción de la fluorita y su granulación, de acuerdo con el espíritu del invento, también en presencia de derivados de metano halogenados, en sustitución de este último y del cloro.



En ambos tipos de ensayos se partía de un lecho fluido de fluorita, granulada de acuerdo con la "técnica anterior", en el que se había pulverizado la suspensión de fluorita en la recirculación líquida (CCl_4).

5 El aparato, en el que se han llevado a cabo los ensayos de modo discontinuo, consistía en las conducciones de alimentación de los reactivos, en un reactor de lecho fluido que tenía en su parte inferior una tobera de pulverización, y en un sistema de recogida de producto.

10 Las conducciones de alimentación de CH_4 , cloro y nitrógeno eran de tipo convencional y estaban equipadas con un matraz, un medidor de caudal y un manómetro.

La conducción de alimentación de la recirculación gaseosa consistía en un recipiente de almacenamiento, una bomba dosificadora, un manómetro y un evaporador.

15 La conducción de alimentación de la suspensión de fluorita en la recirculación líquida consistía en un depósito de almacenamiento equipado con un agitador, en una bomba dosificadora para suspensiones, y en un manómetro. Las diferentes conducciones de alimentación afluyen conjuntamente dentro del pulverizador.

20 El reactor propiamente dicho era un cilindro con un fondo cónico y un diámetro de 50 mm, hecho de aleación de Ni, provisto con un manguito o caña que permite medir la temperatura, y era calentado eléctricamente desde el exterior. En la parte superior del reactor estaba colocado un filtro para retener las más pequeñas partículas de sólido retiradas del lecho fluido por el flujo gaseoso.

25 El pulverizador, situado inmediatamente aguas arriba del reactor estaba formado por tres cámaras cilin-



dricas concéntricas. A través de la cámara interna se alimentaba la suspensión, a través de la cámara central fluía el cloro mantenido a la temperatura ambiente, mientras que en la cámara externa se alimentaba al metano, dado el caso en mezcla con parte de la recirculación en fase vapor. El pulverizador trabajaba por lo tanto como un mezclador para la mezcla de metano y de recirculación gaseosa de la cámara externa y del cloro de la cámara central. En el ensayo de fluoración de CCl_4 (Ejemplo 3), la suspensión de fluorita en el CCl_4 líquido era alimentada dentro de la cámara interna, similarmente a los ensayos de clorofluoración del CH_4 . Dentro de la cámara central entraba el nitrógeno, mientras que la cámara externa, evidentemente, permanecía sin utilizar.

El sistema de recogida de los productos consistía en un condensador refrigerado con agua, en un recipiente de lavado para el lavado con agua y en un recipiente de lavado para el lavado con solución de NaOH . La fase orgánica recogida en los dos recipientes de lavado era analizada por cromatografía gaseosa. En los siguientes ejemplos, dentro del reactor se cargaba inicialmente una mezcla de CaF_2 y CaCl_2 en la forma de gránulos esféricos previamente formados, granulados de acuerdo con la "técnica anterior".

La masa era mantenida fluida, durante el calentamiento, por medio de una corriente de nitrógeno, hasta alcanzar el valor de régimen. En este punto se alimentaban los reactivos y al mismo tiempo se interrumpía la alimentación de nitrógeno (en el ensayo de fluoración de CCl_4 (Ejemplo 3), se alimentaba también durante el ensayo una cierta cantidad de nitrógeno).

379486



Al final del ensayo, con la fase sólida presente en el reactor se llevó a cabo una separación granulométrica y se efectuó con cada fracción un análisis inorgánico.

EJEMPLO Nº 1

Clorofluoración del CH₄

Condiciones de ensayo:

	Temperatura	=	500° C
	Presión	=	1 atmósfera
10	Area de sección transversal interna del reactor	=	18,8 cm ²
	Velocidad de alimentación lineal	=	24 cm/segundo
	Tiempo de contacto	=	1,05 segundos
	Proporción molar de recirculación/ /Cl ₂ /CH ₄	=	20/4/1
15	Composición de la recirculación	=	CCl ₄
	Composición de la suspensión:		
	Fluorita	=	11,6 % en peso(g)
	CCl ₄ líquido	=	88,4 % en peso(g)
	Duración del ensayo	=	60 minutos
20	Proporción molar de gas de recirculación/líquido de recirculación	=	1,07

8.4.70

379486

Balance de la fase sólida.

A) Balance inicial:

Granulometría	Peso en gramos	% en peso de CaCl ₂	% en peso de CaF ₂	Moles de CaCl ₂	Moles de CaF ₂	Moles totales
246-495 micras	600	92,0	8,0	4,970	0,616	5,586
1 - 5 micras	200 ^(o)	-	100	-	2,563	2,563
	800			4,970	3,179	8,149

(o) Esta cantidad fué alimentada en forma de una suspensión

379486



8.4.70

B) Balance final:

Granulometria	Peso en gramos	% en peso de CaCl ₂	% en peso de CaF ₂	Moles de CaCl ₂	Moles de CaF ₂	Moles totales
1 - 5 micras	10 ^(o)	15,2	84,8	0,014	0,109	0,123
74 - 175 micras	18	45,0	55,0	0,073	0,127	0,200
175 - 246 "	45	58,2	41,8	0,236	0,242	0,478
246 - 495 "	619	80,3	19,7	4,480	1,565	6,045
495 - 701 "	65	70,5	29,5	0,413	0,246	0,659
701 - 991 "	52	57,0	43,0	0,267	0,288	0,555
	809			5,483	2,577	8,060

(o) Esta cantidad fué recogida sobre el filtro situado en la parte superior del reactor y se encontró que tenia la misma granulometria de la fluorita alimentada en suspensión.

379486





Moles iniciales de $(CaF_2 + CaCl_2)$ = 8,149
 Moles finales de $(CaF_2 + CaCl_2)$ = 8,060
 Moles perdidos de $(CaF_2 + CaCl_2)$ = 0,089 (3,5 % con respecto a la fluorita alimentada en suspensión)

5

A esta pérdida con respecto al rendimiento de granulación del ensayo, se debe sumar la cantidad de sólido recogido en el filtro situado en la parte superior del reactor, que corresponde a 5 % con respecto a la fluorita alimentada en suspensión, por lo que la cantidad de fluorita que fué granulada ascendía a aproximadamente 91,5 % de la fluorita alimentada.

10

15

Moles finales de $CaCl_2$ = 5,483
 Moles iniciales de $CaCl_2$ = 4,970
 Moles formados de $CaCl_2$ = 0,513 (que corresponde a una conversión de 20 % con respecto a la fluorita alimentada en suspensión).

20

La cantidad de clorofluorometanos formados, calculada por medio de análisis cromatográfico gaseoso, resultó ser de:

25

0,040 moles de CF_2Cl_2
 0,904 moles de $CFCl_3$

Por lo tanto, la conversión del CH_4 en $CFCl_3$ ascendía a 90 % mientras que la conversión del CH_4 a CF_2Cl_2 ascendía a 4 %.

379486



EJEMPLO Nº 2

Clorofluoración de CH₄

Condiciones de ensayo:

5	Temperatura	= 500° C
	Presión	= 1 atmósfera
	Area de sección transversal interna del reactor	= 18,8 cm ²
	Velocidad de alimentación lineal	= 25 cm/segundo
10	Tiempo de contacto	= 2 segundos
	Proporción molar de recirculación/Cl ₂ /CH ₄	= 7/4/1
	Composición de recirculación	= CCl ₄
	Composición de suspensión:	
15	Fluorita	= 12,2 % en peso(g)
	CCl ₄ líquido	= 87,8 % en peso(g)
	Duración del ensayo	= 45 minutos
	Proporción molar de recirculación gaseosa/recirculación líquida	= 0,67

20

8.4.70

- 15 -

379486

Balance de la fase sólida

(A) Balance inicial

Granulometría	Peso en gramos	% en peso de CaCl ₂	% en peso de CaF ₂	Moles de Ca Cl ₂	Moles de CaF ₂	Moles totales
276 - 495 micras	1180	90,5	9,5	9,625	1,437	11,062
1 - 5 micras	150(o)		100	-	1,923	1,923
	1330			9,625	3,360	12,985

(o) Esta cantidad fué alimentada en forma de una suspensión.

379486



(B) Balance final

Granulometria	Peso en gramos	% en peso de CaCl ₂	% en peso de CaF ₂	Moles de CaCl ₂	Moles de CaF ₂	Moles totales
1 - 5 micras	5 ^(o)	18,5	91,5	0,008	0,059	0,067
74 - 175 micras	16	51,0	49,0	0,074	0,101	0,175
176 - 246 "	35	75,2	24,8	0,237	0,111	0,348
246 - 495 "	1219	87,1	12,9	9,558	2,016	11,574
495 - 701 "	45	85,0	15,0	0,345	0,087	0,432
701 - 991 "	30	80,5	19,5	0,218	0,075	0,293
	1350			10,440	2,449	12,889

(o) Esta cantidad fué recogida sobre el filtro situado en la parte superior del reactor, y se encontró que tenía la misma granulometria que la fluorida alimentada en suspensión.





Moles iniciales de $(CaF_2 + CaCl_2)$ = 12,985
Moles finales " " " = 12,889
Moles perdidos " " " = 0,096 (5 % con res-
pecto a la
fluorita ali-
mentada en
suspensión).

5

A esta pérdida, con respecto al rendimiento de granulación del ensayo, se debe sumar la cantidad de sólido recogido sobre el filtro, que corresponde a 3,5 % con respecto a la fluorita alimentada en suspensión, con lo que la cantidad de fluorita que fué granulada ascendía a aproximadamente 91,5 % de la fluorita alimentada.

10

Moles finales de $CaCl_2$ = 10,440
Moles iniciales de $CaCl_2$ = 9,625
Moles formados de $CaCl_2$ = 0,815 (que corresponde a una conversión de aproximadamente 42 % con respecto a la fluorita alimentada en suspensión).

15

La cantidad de clorofluorometanos formados, calculada del análisis por cromatografía gaseosa mostró ser de:

20

0,058 moles de CF_2Cl_2 y
1,474 moles de $CFCl_3$

con lo que resultó que la conversión del CH_4 en $CFCl_3$ ascendía a 88,8 %, mientras que la conversión de CH_4 en CF_2Cl_2 ascendía a 3,5 %.

25

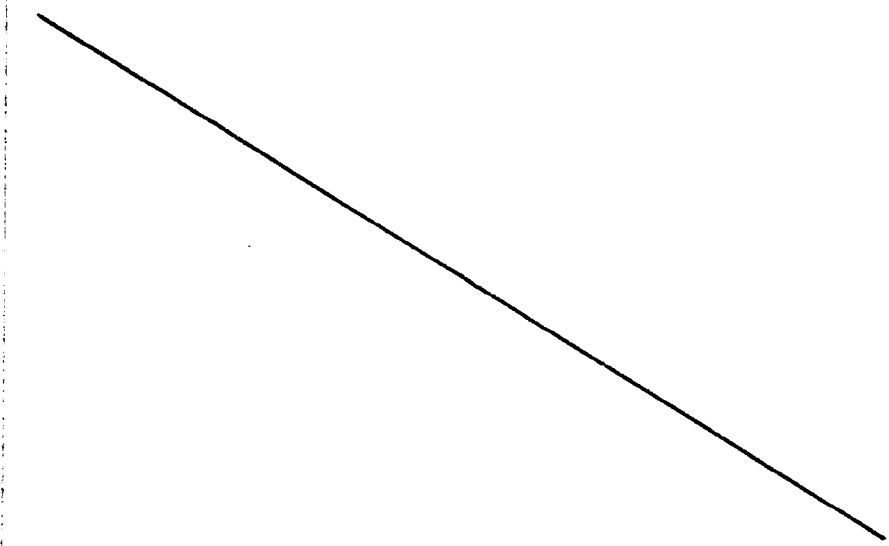


EJEMPLO Nº 3

Fluoración del CCl_4

Condiciones de ensayo:

5	Temperatura	= 500° C
	Presión	= 1 atmósfera
	Area de sección transversal interna del reactor	= 18,8 cm ²
	Velocidad de alimentación lineal	= 25 cm/segundo
10	Tiempo de contacto	= 1 segundo
	Proporción molar de CCl_4/N_2	= 2
	Composición de la suspensión:	
	Fluorita	= 10,3% en peso (gramos)
	CCl_4 líquido	= 89,7% en peso (gramos)
15	Duración del ensayo	= 56 minutos



8.4.70

379486

Balance de la fase sólida

(A) Balance inicial

Granulometría	Peso en gramos	% en peso de CaCl ₂	% en peso de CaF ₂	Moles de CaCl ₂	Moles de CaF ₂	Moles Totales
246 - 495 micras	592	87,2	12,8	4,651	0,970	5,621
1 - 5 micras	240 (c)	-	aproximadamente 100 %	-	3,074	3,074
	832			4,651	4,044	8,695

(c) Esta cantidad fué alimentada en forma de una suspensión.

379486



8.4.70

B) Balance final

Granulometria	Peso en gramos	% en peso de CaCl ₂	% en peso de CaF ₂	Moles de CaCl ₂	Moles de CaF ₂	Moles totales
(o) 1 - 5 micras	13	17,4	82,6	0,020	0,138	0,158
74 - 175 "	20	50,2	49,8	0,090	0,128	0,218
175 - 246 "	52	60,7	39,3	0,284	0,262	0,546
246 - 495 "	626	75,4	24,6	4,252	1,972	6,224
495 - 701 "	20	68,5	31,5	0,123	0,081	0,204
701 - 991 "	102	57,7	42,3	0,530	0,553	1,083
991 - 1397 "	17	56,2	43,8	0,086	0,095	0,181
	850			5,385	3,229	8,614

(o) Esta cantidad fué recogida sobre el filtro y se encontró que tenía la misma granulometria que la fluorita inicial alimentada en suspensión.

379486





Moles iniciales de $(\text{CaF}_2 + \text{CaCl}_2) = 8,695$
Moles finales de " " = 8,614
Moles perdidos de " " = 0,081 (2,6 % con respecto a la fluorita alimentada en suspensión)

5

A esta pérdida, con respecto al rendimiento de granulación del ensayo, se debe añadir la cantidad de sólido recogido sobre el filtro situado en la parte superior del reactor, que corresponde a 5,1 % con respecto a la fluorita alimentada en suspensión, por lo que la cantidad de fluorita que fué granulada ascendía a 92,3 % de la fluorita alimentada.

10

Moles finales de $\text{CaCl}_2 = 5,385$
Moles iniciales de $\text{CaCl}_2 = \underline{4,651}$
Moles formados de $\text{CaCl}_2 = 0,734$ (que corresponde a una conversión de 23,1 % con respecto a la fluorita alimentada en suspensión).

15

La cantidad de clorofluorometanos así formada, calculada del análisis por cromatografía gaseosa, resultó ser de:

20

0,080 moles de CF_2Cl_2 y
1,252 moles de CFCl_3

25

Por lo tanto, la conversión del CCl_4 en CFCl_3 ascendía a 9,2 % y la conversión del CCl_4 en CF_2Cl_2 ascendía a 0,6 %.

30

Desde luego, excepto las limitaciones definidas en la precedente descripción, las condiciones operativas del procedimiento pueden ser hechas variar, sin apartarse



Por ello del espíritu y del alcance del invento tal como se reivindica a continuación.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Italia el 13 de Mayo de 1.969 con el número 16761 A/69 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre 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:

1º.- Un procedimiento para la preparación de derivados de metano clorofluorados por la reacción de una mezcla gaseosa que consiste en metano cloro y al menos un hidrocarburo halogenado o en tetracloruro de carbono y en dicho hidrocarburo, con fluoruro de calcio sólido o con una sustancia que contiene fluoruro de calcio, dispuesto de acuerdo con la técnica del lecho fluido, caracterizado porque la sustancia que contiene fluoruro de calcio sólido es alimentada en la forma de una suspensión en al menos una parte del hidrocarburo halogenado en estado líquido a una temperatura comprendida entre 450 y 550º C.

2º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrocarburo halogenado consiste en al menos un hidrocarburo halogenado que tiene 1 y/o 2 átomos de carbono, escogido entre los reactivos,

30.4.70



los compuestos intermedios, los productos y los subproductos de la reacción.

3º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los hidrocarburos halogenados se escogen del grupo que comprende : CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl , CFCl_3 , CHF_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl , CHFCl_2 , CHF_2Cl , C_2Cl_6 , C_2HCl_3 .

4º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la sustancia sólida que contiene fluoruro de calcio es triturada en al menos 90% de su peso a un tamaño granulométrico menor de 50 micras.

5º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones precedentes caracterizado porque la reacción se lleva a cabo con una proporción molar de Cl_2/CH_4 comprendida entre 3,5 y 4,5.

6º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones precedentes caracterizado porque dicho procedimiento se lleva a cabo en etapas sucesivas que comprenden lechos fluidos sucesivos.

7º.- Un procedimiento para la preparación de derivados de metano clorofluorados.

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



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

Madrid, 9 MAY. 1970

P.A.

Alberio de Alvarado
Por Poder.

379486

8.4.70
MTR.