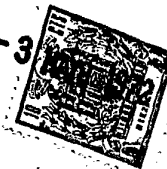


PATENTE DE INVENCION

PC 1132.

Int. Cl. <sup>a</sup> : <u>C07B</u>

402319



*Memoria Descriptiva*

sobre:

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE \_\_\_\_\_

SUBCLASE \_\_\_\_\_

PROCEDIMIENTO PARA LA PERFLUORACION DE COMPUESTOS  
PERCLORADOS FUNCIONALES.

*Solicitante* RHONE-PROGIL, entidad francesa, residente en 6,  
rue Piccini, 75-París-16<sup>a</sup>, Francia.

La presente invención se refiere a un procedi-  
miento perfeccionado de perfluoración en fase vapor de  
compuestos perclorados funcionales que comprenden en su  
molécula radicales triclorometilo (-CCl<sub>3</sub>) o pentacloro-  
5. etilo (-C<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>), en el que, en un solo paso de los reacti



vos se obtiene con un rendimiento y una productividad elevados el compuesto perfluorado deseado.

Por los términos de compuesto perclorado funcional, se designa en la presente exposición compuestos cuya molécula comprende:

5.

a) al menos una función tal como las funciones éter-óxido, aldehído, cetona, cloruro de ácido, nitrilo;

b) cuya molécula no comprenda ningún átomo de hidrógeno, sustituible por un átomo de cloro.

10.

Es conocido efectuar la fluoración catalítica de compuestos halogenados funcionales tales como el cloruro de tricloroacetilo o la hexacloroacetona tratando estos compuestos con ácido fluorhídrico en presencia de un catalizador, bien en fase líquida, bien en fase vapor.

15.

Cuando se opera en fase líquida, por ejemplo en presencia de halogenuros de antimonio como catalizadores, la fluoración de los compuestos perclorados funcionales es incompleta y no permite obtener los compuestos perfluorados correspondientes.

20.

Para obtener los compuestos perfluorados a partir de compuestos perclorados funcionales, es en efecto necesario reemplazar sucesivamente por átomos de fluor todos los átomos de cloro portados por la molécula inicial, lo que implica la realización de tantas etapas sucesivas de fluoración como átomos de cloro existan en la molécula inicial, es decir por ejemplo cuatro etapas sucesivas en el caso del cloruro de tricloroacetil, seis etapas sucesivas en el caso de la hexacloroacetona, .. etc.

25.

30.

Este resultado puede obtenerse efectuando la fluoración de los compuestos perclorados funcionales con



ácido fluorhídrico en fase vapor y en presencia de un catalizador, preferentemente a base de cromo. Los procedimientos que describen esta operación indican que se debe utilizar una temperatura de reacción comprendida entre un límite inferior de 200°C y un límite superior de 600°C y los ejemplos de realización precisan que la temperatura de reacción se sitúa practicamente entre 250 y 380°C.

5. En estas condiciones, efectivamente se llega a efectuar las etapas sucesivas de fluoración del compuesto perclorado funcional considerado. Sin embargo en la práctica, se encuentran dos tipos de dificultades.

10. Si se efectúa, por ejemplo, la fluoración de la hexacloroacetona en condiciones relativamente suaves caracterizadas por una temperatura de 250°C, un caudal de hexacloroacetona de 66,4 g por hora y por kg de catalizador, un caudal de HF de 65,5 g por hora y por kg de catalizador, en presencia de un buen catalizador, las últimas etapas de fluoración son incompletas y no conciernen a la totalidad de las moléculas del reactivo inicial. Se recoge entonces una mezcla de diversos compuestos cloro-fluorados, entre los cuales el compuesto perfluorado no existe más que en una proporción pequeña. Cuando se desea fabricar este compuesto perfluorado solo, los compuestos que contienen todavía átomos de cloro que están presentes en la mezcla obtenida, constituyen sub-productos, y la productividad en compuesto perfluorado deseado se encuentra notablemente disminuida. Así, en el caso citado anteriormente como ejemplo la productividad en hexafluoroacetona, monocloropentafluoroacetona y diclorotetrafluoroacetona

15.

20.

25.

30.

27:07:75

- 4 - 402319



no es más que de 29,7 g por hora y por kg de catalizador, lo que es extremadamente bajo.

Además, la mezcla de compuestos orgánicos obtenidos contiene:

5.	diclorotetrafluoracetona .....	38 % molar
	monocloropentafluoracetona .....	20 % molar
	hexafluoracetona .....	<u>4 % molar</u>
		62 % molar

El complemento está constituido esencialmente

10. por:

	triclorotrifluoracetona .....	29 % molar
	tetraclorodifluoracetona .....	8 % molar
	compuestos diversos en C <sub>2</sub> .....	1 % molar

15. Se ve que la productividad en compuesto perfluorado deseado es excesivamente baja: 1,65 g por hora y por kg de catalizador.

20. Se puede mejorar el resultado de la operación, evidentemente, separando los sub-productos clorofluorados presentes en la mezcla obtenida, y haciéndoles sufrir una nueva operación de fluoración en fase vapor: progresivamente, alternando las separaciones y las fluoraciones complementarias de compuestos que contienen todavía átomos de cloro, se puede llegar a aumentar el rendimiento en producto perfluorado deseado. Pero la productividad del procedimiento permanece extremadamente baja y este procedimiento es complicado y oneroso. Naturalmente es más simple y más económico poder disponer de un procedimiento que conduzca directamente al compuesto perfluorado deseado, en un solo paso de los reactivos con un rendimiento y una productividad elevados.

25.

30.



- Si por el contrario, se efectúa la fluoración a temperatura más elevada (300-350°C) con objeto de aumentar la productividad en compuesto perfluorado deseado, se obtienen rendimientos limitados como consecuencia del desarrollo en proporción notable (más de 10 % molar) de reacciones parásitas que conducen a la formación de sub-productos no utilizables, por descarbonilación de los productos cetónicos. Este segundo tipo de dificultad conduce a la pérdida de una parte de los reactivos puestos en juego, en forma de compuestos diferentes del compuesto perfluorado deseado, y no transformables en éste.
- 5.
- 10.

- Además, la productividad del procedimiento permanece relativamente baja, porque, operando así a 300 - 350°C, con un caudal de HF de 310 g por hora y por kg de catalizador y un caudal de hexacloroacetona de 210 g por hora y por kg de catalizador, el grado de conversión medio por paso de los reactivos es del 45 % y el producto contiene 89,4 % de hexafluoracetona, es decir una producción de hexafluoracetona de 53 g por hora y por kg de catalizador.
- 15.
- 20.

- Si se quiere aumentar realmente la productividad de la instalación elevando todavía más la temperatura, se observa que los resultados se hacen muy malos, porque el rendimiento en hexafluoracetona cae al 20 %, en razón de la división térmica de las moléculas, a una temperatura de 380°C-450°C, con un caudal de hexacloroacetona de 517 g por hora y por kg de catalizador. La productividad en hexafluoracetona permanece baja y la pérdida de producto por descomposición es entonces prohibitiva.
- 25.

30. Observaciones análogas pueden hacerse en lo que



sé refiere a la fluoración del cloruro de tricloroacetilo: entre 250 y 325°C, no se obtiene más que un 62,5 % molar de una mezcla de fluoruro de trifluoroacetilo y de fluoruro de monoclorodifluoroacetilo rico sobre todo en este último compuesto, que no es el compuesto perfluorado deseado.

5.

En la práctica como consecuencia, el estado de la técnica muestra que es difícil obtener a la vez una perfluoración completa de los compuestos perclorados en un solo paso de los reactivos en la zona de fluoración en fase vapor, una productividad conveniente y una pérdida mínima de materia útil, como consecuencia de las reacciones parásitas de descomposición en compuestos no utilizables.

10.

15.

La presente invención tiene por objeto remediar estos diferentes inconvenientes. Un primer objeto consiste en disponer de un procedimiento continuo para la obtención de compuestos perfluorados funcionales en el que, en un solo paso de los reactivos sobre el catalizador sin reciclo de sub-productos, se obtiene directamente el compuesto perfluorado deseado. Un segundo objeto del presente procedimiento consiste en obtener un grado de fluoración global con relación al HF de al menos un 95 % y, preferentemente, de al menos un 98 %, estando definido el grado de fluoración global con relación al HF por la relación del número de moles de HF que entran en reacción al número de moles de HF teóricamente necesarias para obtener la perfluoración del compuesto orgánico puesto en juego. Otro objeto del procedimiento consiste en obtener un efluente orgánico que contiene al menos un 95 % y,

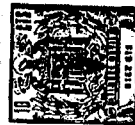
20.

25.

30.

402319

- 7 -



- preferentemente, al menos un 97 % del compuesto perfluorado deseado. El presente procedimiento tiene igualmente por objeto limitar la destrucción por reacciones parásitas del compuesto orgánico puesto en juego a menos de 5 % molar y, en general a menos de 3 % molar. Otro objeto importante del procedimiento es obtener el producto perfluorado deseado, en un solo paso de los reactivos de la zona de fluoración, con una productividad superior a 100 g por hora y por kg de catalizador.
- 5.
10. Estos diferentes objetos, así como otras ventajas que se pondrán de manifiesto en la descripción del procedimiento, se alcanzan según la invención, subrayando que la perfluoración de un compuesto perclorado pone en juego una serie de reacciones sucesivas del tipo:
- 15.
- $$\begin{aligned} R - CCl_3 + HF &\longrightarrow HCl + R - CCl_2F \\ R - CCl_2F + HF &\longrightarrow HCl + R - CClF_2 \end{aligned}$$
- donde R representa un radical portador del agrupamiento funcional, formando cada una de estas reacciones una etapa de fluoración. En el transcurso de la reacción, la
20. mezcla reaccional contiene como consecuencia una mezcla de compuestos intermedios perclorofluorados que puede caracterizarse por la relación  $\frac{\text{átomos de fluor}}{\text{átomos de cloro}}$  media por molécula orgánica en la mezcla.
- Según la invención, se hace reaccionar en con-
25. tínuo ácido fluorhídrico anhidro con, en fase vapor, un compuesto perclorado funcional que contiene en su molécula radicales perclorometilo  $-CCl_3$  o percloroetilo  $-C_2Cl_5$  tales como, por ejemplo, el cloruro de tricloroacetilo, la hexacloroacetona, la octaclorobutanona, el
30. tricloroacetaldehído, el cloruro de pentacloropropionilo,



en un intervalo de temperatura comprendido entre 220° y 350°C, en presencia de un catalizador de fluoración, estando caracterizado el procedimiento porque:

5. a) se envían los reactivos, bajo una presión absoluta de 1 a 4 bares y, preferentemente, de 1,2 a 2,5 bares a través de un lecho fijo del citado catalizador que comprende tres zonas sucesivas reguladas a temperaturas crecientes desde la primera hasta la tercera zona y diferentes en al menos 10°C de una zona a la siguiente,
  10. b) se efectúan totalmente en la primera zona las dos primeras etapas de fluoración, a una temperatura fijada entre 220° y 250°C,
  15. c) en la segunda zona se prosigue la fluoración a una temperatura fijada entre 250 y 275°C, y los compuestos perclorofluorados intermedios en el efluente de esta zona presentan en media en su molécula una relación número de átomos de fluor/número de átomos de cloro igual o superior a 1,5,
  20. d) en la tercera zona se efectúa la perfluoración total de los compuestos orgánicos presentes a una temperatura fijada entre 275° y 350°C.
- Es importante, y característica del procedimiento, que como mínimo las dos primeras etapas de la perfluoración se efectúen totalmente en la primera zona de reacción descrita anteriormente, a una temperatura comprendida en el intervalo especificado. Esto significa que el efluente de la primera zona no contiene ya compuesto perclorado inicial, ni compuesto monofluorado procedente
25. del compuesto perclorado inicial.
  - 30.

402319



- 9 -

Igualmente es importante y característica de la invención que los compuestos intermedios presentes a la salida de la segunda zona, la cual funciona en un intervalo de temperatura bien definido, contengan en media en su molécula una relación número de átomos de F/número de átomos de Cl igual o superior a 1,5.

10. Cuando estas medias se utilizan, la solicitante ha comprobado que la última zona de fluoración, según el procedimiento de la invención, puede llevarse a una temperatura relativamente elevada hasta 350°C con objeto de completar la perfluoración al máximo, sin que la descomposición de las moléculas presentes allí tome una extensión perjudicial.

15. La elección de las temperaturas en los intervalos especificados para cada una de las tres zonas de reacción sucesivas no es cualquiera. Depende de la naturaleza del compuesto funcional perclorado considerado. Depende igualmente de las restantes condiciones de reacción tales como el tiempo de residencia en cada una de las zonas de reacción, la presión, la relación molar del ácido fluorhídrico anhidro al compuesto funcional perclorado puesto en juego, y la actividad del catalizador. Esta elección de las temperaturas de cada zona es esencial con vistas a obtener, en particular, la productividad elevada que es uno de los objetos del procedimiento.

20. La solicitante ha encontrado que es la temperatura fijada para la segunda zona la que es más crucial porque las moléculas que están presentes en esta segunda zona son sensibles a la descomposición, y presentan por otra parte una velocidad de fluoración netamente menor

25.

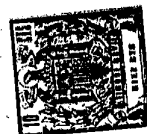
30.



que las moléculas enviadas en la primera zona. La elección de esta temperatura debe ajustarse por tanto convenientemente y constituye un compromiso entre una temperatura relativamente baja, tal como 250°C que permita evitar la descomposición térmica, y una temperatura más elevada, tal como 275°C, que permita aumentar la velocidad de fluoración. Los ejemplos descritos más adelante muestran como este compromiso puede establecerse según los casos.

10. En la primera zona, la velocidad de fluoración relativamente elevada de los compuestos puestos en juego permite limitar la temperatura de reacción entre 220 y 250°C. Por el contrario, en la tercera zona, la perfluoración total en un solo paso de los reactivos sobre el catalizador exige una temperatura mucho más elevada, y que varía fuertemente según la naturaleza del compuesto perfluorado deseado. Pero, en esta última zona, el riesgo de descomposición térmica de las moléculas presentes es muy pequeño, y la temperatura puede fijarse por encima de 275°C y hasta 350°C sin que el rendimiento final en compuesto perfluorado deseado quede limitado de manera sensible por reacciones parásitas.

25. Cuando se ajusta convenientemente la temperatura de las tres zonas sucesivas, el tiempo de residencia de los reactivos en cada una de ellas puede fijarse a valores comprendidos entre 2 y 10 segundos para cada zona, estando determinado este tiempo de residencia por los reactivos gaseosos tomados en las condiciones de temperatura y de presión operatorias, y con relación al volumen total de cada zona, sin tener en cuenta el volú-
- 30.



- men ocupado por el catalizador. La productividad máxima se obtiene por una regulación de la temperatura de cada zona efectuada con vistas a asegurar una velocidad de consumo del ácido fluorhídrico sensiblemente del mismo orden de magnitud en cada zona: ésto entraña que el tiempo de residencia de los reactivos en cada una de las tres zonas sea función de la cantidad de ácido fluorhídrico que debe reaccionar allí. Esta condición se realiza en la práctica de manera muy simple: por ejemplo si el reactor es de sección constante en toda su longitud, se regula la longitud de cada zona de manera que a cada una corresponda sensiblemente la misma cantidad de ácido fluorhídrico que debe reaccionar allí. En efecto, la reacción se efectúa prácticamente sin variación del número de moléculas, puesto que las reacciones parásitas de descomposición se reducen al mínimo y que la fluoración se efectúa con número de moléculas constante. De este hecho, dando longitudes así determinadas a cada una de las zonas de reacción, los tiempos de residencia correspondientes son aproximadamente proporcionales a la cantidad de ácido fluorhídrico que debe reaccionar allí. Se puede, además, tener en cuenta el hecho de que para una alimentación dada en cada zona, las duraciones de residencia reales varían igualmente en función de la temperatura que reina en cada zona, sobre todo cuando las temperaturas extremas son netamente diferentes.

Sin embargo dicho procedimiento no es crucial en el presente procedimiento: se puede llegar por el contrario a alargar el tiempo de residencia en una de las tres zonas, particularmente la tercera, con vistas a ob-



tener mayores rendimientos en producto perfluorado deseado.

5. Con el fin de hacer comprender mejor como se determina el tiempo de residencia en cada zona con vistas a una productividad máxima, consideraremos el ejemplo de la fluoración de la hexacloroacetona.

10. En la primera zona, a una temperatura de 236°C, se efectúa la fluoración parcial de la hexacloroacetona hasta obtención de una mezcla de compuestos perclorofluorados que contiene en media 2,6 átomos de fluor por molécula orgánica: la totalidad de las dos primeras etapas se efectúa de este modo, y la mezcla de compuestos intermedios que sale de la primera zona tiene una composición media que responde sensiblemente a la fórmula  $C_3OCl_{3,4}F_{2,6}$ .

15. En la segunda zona, a 265°C, se agota la fluoración de las moléculas orgánicas hasta obtención de una mezcla de compuestos perclorofluorados que contiene en media 4,4 átomos de fluor por molécula orgánica lo que corresponde a una mezcla de compuestos intermedios de fórmula equivalente a  $C_3OCl_{1,6}F_{4,4}$  cuya relación número de átomos de F/número de átomos de Cl es igual a 2,75 es decir superior a 1,5. Queda por tanto hacer reaccionar 1,6 moléculas de HF por molécula orgánica para realizar la perfluoración total, lo que se efectúa en una tercera zona

25. a 310°C. Los tiempos de residencia en las tres zonas sucesivas son respectivamente 6 segundos, 4,1 segundos y 3,5 segundos, lo que permite calcular, teniendo en cuenta las temperaturas y el caudal total, la dimensión de cada zona. Las velocidades de reacción medias en las

30. tres zonas son iguales a aproximadamente 0,38 moles de HF



por segundo y por molécula de hexacloroacetona.

Es evidente que la fijación de las temperaturas y de los tiempos de residencia en las tres zonas son elementos experimentales que necesitan un estudio particular en cada caso.

5.

En la presente invención, es imperativo que las dos primeras etapas de fluoración se efectuen totalmente en la primera zona. Como consecuencia el número de moles de ácido fluorhídrico que debe reaccionar en las otras dos zonas es inferior a  $n - 2$ , siendo  $n$  el número de moles de HF que corresponde a la perfluoración del compuesto inicial considerado igual por ejemplo a 4 para el cloruro de tricloroacetilo, a 6 en el caso del cloruro de pentacloropropionilo y de la hexacloroacetona, y a 8 en el caso de la perclorobutanona. Estas diferencias, relativas al compuesto inicial considerado, necesitan un estudio particular de las condiciones operatorias en cada caso. Así es como el límite inferior de la relación número de átomos de F/número de átomos de Cl que debe alcanzarse, según la invención, a la salida de la segunda zona es preferentemente fijado como igual o superior a 3 en el caso del cloruro de tricloroacetilo y del tricloroacetaldehido y a 2 en el caso de la hexacloroacetona. En el caso de la octaclorobutanona, este límite es al menos igual a 1,5 y alcanza el valor característico que define la invención.

10.

15.

20.

25.

La productividad del procedimiento está influenciada por la presión bajo la cual se encuentran los reactivos en las tres zonas de reacción. La velocidad de reacción aumenta de manera sensible con la presión absoluta en el límite de 1 a 2,5 bares y aumenta aun ligeramente en el

77675



- límite de 2,5 a 4 bares cuando se utiliza un buen catalizador. Sin embargo, más allá de 4 bares el aumento de productividad es muy limitado o nulo mientras que las dificultades tecnológicas se hacen más importantes, de modo que, aunque sea posible en ciertos casos efectuar la reacción bajo presión absoluta superior a 4 bares, por ejemplo en el caso del cloruro de tricloroacetilo cuya volatilidad es suficiente, no es interesante ni económico sobrepasar este valor. La utilización de una presión absoluta superior a 1 bar es particularmente ventajosa debido a que las reacciones parásitas de descomposición quedan muy limitadas mientras que la velocidad de fluoración aumenta sensiblemente con la presión hasta 2,5 bares. De este modo la presión mejora la productividad del procedimiento y aumenta al mismo tiempo el rendimiento en producto deseado. Además, es útil en ciertos casos que el efluente del reactor de fluoración se encuentre bajo presión, lo que facilita la separación de los productos de la reacción. Como consecuencia, se prefiere realizar el procedimiento, según la invención, utilizando una presión absoluta de 1,2 a 2,5 bares.

- La productividad del procedimiento es igualmente dependiente de la relación de alimentación de los reactivos, ácido fluorhídrico anhidro y compuesto funcional perclorado. Es indispensable emplear como mínimo una cantidad de ácido fluorhídrico anhidro que permita la perfluoración total del compuesto perclorado; así la relación molar de alimentación HF/compuesto perclorado debe ser igual o superior al número n definido precedentemente, es decir a 4 en el caso del cloruro de tricloroacetilo,



a 6 en el caso del cloruro de pentacloropropionilo y de la hexacloroacetona, y a 8 en el caso de la octaclorobutanona. Un exceso de HF con relación a la estequiometría es útil, porque aumenta muy sensiblemente la velocidad de fluoración, sobre todo en lo que se refiere a las últimas etapas que conducen a la perfluoración total del compuesto considerado. Se prefiere por tanto realizar el procedimiento según la invención utilizando un exceso de HF de al menos 20 % molar con relación a la estequiometría.

En contrapartida, un exceso de HF demasiado importante no es deseable, porque el aumento de la velocidad de fluoración queda compensado por una pérdida de productividad debida a la dilución exagerada de los compuestos orgánicos en el volúmen reaccional. Como consecuencia, se prefiere realizar el procedimiento según la invención utilizando un exceso de HF comprendido entre 20 % molar y 80 % molar con relación a la estequiometría de la reacción de perfluoración.

Los ejemplos siguientes tienen por objeto ilustrar los diversos aspectos de la invención y no deben considerarse como limitativos.

EJEMPLO 1

Se utiliza un reactor constituido por un tubo de acero inoxidable de diámetro interior 35,6 mm, y de longitud 1.500 mm, calentado exteriormente. El calentamiento está asegurado por tres elementos calentadores eléctricos independientes. Un par axial bajo vaina permite determinar el perfil térmico del reactor. El reactor comprende doce salidas laterales espaciadas 80 mm, estan-



do situada la primera a 300 mm de la entrada del reactor. Estas salidas laterales están cerradas normalmente pero pueden abrirse para analizar la composición de la mezcla reaccional en diversos puntos del reactor.

5. El catalizador de fluoración se prepara por medio de un tratamiento con HF anhidro, a temperatura creciente, de un gel de hidróxido de cromo precipitado. Tras fluoración y aglomeración en granos de 5 mm aproximadamente, la superficie específica de este catalizador es de
10.  $186 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- El reactor se mantiene vertical. Se le carga con el fin de obtener, sucesivamente, de abajo hacia arriba:
- una capa de bolas de alúmina tabular (inatacable por HF) de 70 mm de altura;
  - 15. - una capa de catalizador de 335 mm de altura (tercera zona catalítica);
  - una capa de alúmina tabular de 70 mm de altura;
  - una capa de catalizador de 365 mm de altura (segunda zona catalítica);
  - 20. - una capa de alúmina tabular de 70 mm de altura;
  - una capa de catalizador de 500 mm de altura (primera zona catalítica);
  - una capa de alúmina tabular de 60 mm de altura.
- En total se cargan 1,2 litros de catalizador que
25. pesan 0,84 kg.
- Los reactivos, HF anhidro a 99,7 % y hexacloroacetona al 99,5 % se alimentan por arriba del reactor y se encuentran sucesivamente con:
- una capa de alúmina tabular de 60 mm de altura que per-
  - 30. mite una mezcla y un precalentamiento de los reactivos;



- tres capas de catalizador separadas por dos capas de alúmina.

5. Cada una de las capas del catalizador está calentada con uno de los elementos calentadores exteriores con el fin de que la temperatura sea sensiblemente uniforme. La elevación de temperatura de los gases se produce en las capas intermedias de alúmina tabular.

10. Se regulan los caudales de reactivos a 0,94 moles/h de hexacloroacetona y 8,4 moles/h de HF anhidro, es decir un exceso de HF anhidro del 48,8 % con relación a la estequiometría.

La presión en el reactor está fijada a 1,3 bares.

15. Se regulan las temperaturas de las tres zonas catalíticas a 236, 265 y 310°C. Los tiempos de residencia en cada una de las tres zonas son respectivamente 6 segundos, 4,1 segundos y 3,5 segundos.

20. A la salida de la primera zona catalítica, el análisis de la mezcla reaccional muestra que el número de átomos de fluor fijado en media por molécula orgánica es igual a 2,6 y que las dos primeras etapas de la fluoración se han efectuado totalmente. A la salida de la segunda zona el análisis muestra que el número de átomos de fluor fijado en media por molécula orgánica alcanza 4,4  
25. y que la composición media de los compuestos orgánicos corresponde a una relación  $\frac{\text{número de átomos de F}}{\text{número de átomos de Cl}}$  igual a 2,75. A la salida de la tercera zona catalítica, la composición del efluente es la siguiente:

a) Parte orgánica:

30. hexafluoracetona ..... 96,8 % molar



	pentafluoromonocloroacetona .....	1,2 % molar
	tetrafluordicloroacetona .....	0,1 % molar
	percloroetileno .....	trazas inferiores a 0,01 %
	tetrafluordicloroetano .....	0,2 % molar
5.	trifluortricloroetano .....	1,2 % molar
	difluortetracloroetano .....	0,3 % molar
	diversos (principalmente compuestos en C <sub>1</sub> ) .....	0,2 % molar
	b) Parte mineral:	
	HF .....	33,7 %
10.	HCl .....	66,3 %.

El efluente contiene, además, una pequeña cantidad de óxido de carbono procedente de la destrucción de las moléculas cetónicas con formación de compuestos en C<sub>2</sub>.

15. El grado de fluoración global con relación al HF:  $\frac{\text{moles de HF consumidas}}{\text{moles de HF teóricas}}$  es de 98,7 %.

El contenido del efluente orgánico en producto perfluorado deseado es del 96,8 %.

El grado de descomposición de las moléculas orgánicas por reacciones parásitas es del 1,9 %.

20. La producción de hexafluoracetona es de 0,91 moles/h es decir 151 g/h. La productividad es igual a 180 g por hora y por kg de catalizador.

25. A título de comparación, se han efectuado varios ensayos regulando las tres zonas catalíticas a la misma temperatura o regulando dos de las tres zonas catalíticas a la misma temperatura, siendo iguales todas las condiciones por otra parte a las del ejemplo 1.



Ensayo comparativo	a	b	c	d	e	f	Ejemplo 1
Temperatura de la 1ª zona °C	236	265	310	236	236	265	236
Temperatura de la 2ª zona °C	236	265	310	236	310	265	265
Temperatura de la 3ª zona °C	236	265	310	310	310	310	310
Grado de fluoración global con relación a HF %	51,7	88,2	94,7	79,2	92,2	91,8	98,7
Contenido del efluente orgánico en % de hexafluoroacetona	1,5	52	85,3	27	76,4	70,9	96,8
Grado de descomposición de las moléculas orgánicas en %	1,5	6,2	14,3	5,3	8,7	6,4	1,9
Productividad g/h y por kg de catalizador	3	96	157	50	141	130	180

Esta tabla de resultados permite apreciar las ventajas obtenidas operando según el procedimiento de la invención.

5. El ensayo (a) muestra que a baja temperatura en la totalidad del reactor el grado de fluoración es pequeño y la formación de producto perfluorado es despreciable.

10. A temperatura media en la totalidad del reactor (ensayo b), la temperatura de entrada a la cual son sometidas las moléculas de hexafluoroacetona provoca un cracking notable que corresponde al 6,2 % de pérdida de reactivo.

15. Por comparación entre los ensayos b y f, se vé, por otra parte, que el cracking aumenta poco si se lleva a 310°C la tercera zona catalítica, lo que se explica por el hecho

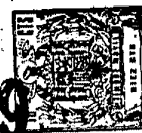


de que las moléculas ya fuertemente fluoradas son poco sensibles al cracking.

- A temperatura elevada en la totalidad del reactor (ensayo c) la productividad en hexafluoracetona se hace notable, pero el cracking de las moléculas, principalmente en la primera y en la segunda zona catalítica alcanza un valor elevado que corresponde a una pérdida de reactivos del 14,3 %. El efluente orgánico no contiene más que 85,3 % de hexafluoracetona, que se encuentra mezclada esencialmente con hidrocarburos clorofluorados en C<sub>2</sub>: la separación de la hexafluoracetona de esta mezcla, y su purificación presenta entonces dificultades técnicas que tienen como consecuencia elevar el coste de la fabricación. Económicamente, se pierde por tanto a la vez sobre el rendimiento en producto perfluorado y sobre el coste de la purificación de este producto.

- Los ensayos (d) (e) y (f) permiten medir el interés de disponer, en el procedimiento, de una segunda zona a temperatura intermedia entre las de la primera y la de la tercera zona. El grado de descomposición por cracking de las moléculas es elevado, y la productividad es inferior a la que se obtiene según la invención. Además, el efluente del reactor comprende una mezcla de cetonas perclorofluoradas y de hidrocarburos clorofluorados en C<sub>2</sub> que presentan dificultades de separación.

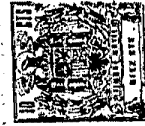
- El ensayo (d) en particular, muestra que la ausencia de la segunda zona a 265°C conduce a introducir en la tercera zona una mezcla reaccional sensible al cracking: en efecto, en este ensayo, a la salida de la segunda zona, el grado de fluoración de las moléculas orgánicas



es próximo a 3 y la composición media de las moléculas orgánicas corresponde a una relación  $\frac{\text{número de átomos de F}}{\text{número de átomos de Cl}}$  próxima a 1 es decir menor que el límite inferior de 1,5 que define el procedimiento, y muy inferior al límite pre-

5. ferido de 2 precisado en el caso de la hexacloroacetona. Se comprueba entonces que el grado de descomposición aumenta fuertemente en la tercera zona a 310°C: este grado de descomposición pasa en efecto de 1,3 % a la salida de la segunda zona, al 5,3 % a la salida de la tercera zona.
10. Este ensayo demuestra así el interés de la segunda zona según la invención, que permite a la vez aumentar la productividad del procedimiento y reducir el grado de descomposición del cracking de las moléculas.
15. A título comparativo igualmente que en el ejemplo 1, se ha realizado un ensayo en el que el tiempo de residencia de los reactivos se ha reducido voluntariamente de tal manera que las dos primeras etapas no se efectúen totalmente en esta zona. Para ésto, se modifica el relleno del reactor con el fin de obtener, sucesivamente
20. de abajo a arriba:
- una capa de bolas de alúmina tabular de 70 mm de altura;
  - una capa de catalizador de 250 mm de altura (tercera zona catalítica);
  - una capa de alúmina tabular de 70 mm de altura;
25. - una capa de catalizador de 615 mm de altura (segunda zona catalítica);
- una capa de alúmina tabular de 70 mm de altura;
  - una capa de catalizador de 335 mm de altura (primera zona catalítica);
30. - una capa de alúmina tabular de 60 mm de altura.

SECRET



Se carga el mismo catalizador que en el ejemplo 1 (1,2 litros; 0,84 kg) y se conduce el ensayo en las mismas condiciones de alimentación.

5. Se cambian los elementos de calentamiento exterior con el fin de obtener temperaturas uniformes en cada una de las nuevas tres zonas catalíticas, y se llevan estas zonas a las mismas temperaturas respectivas que en el ejemplo 1.

La presión absoluta se mantiene a 1,3 bares.

10. Los tiempos de residencia en las tres zonas son respectivamente:

Primera zona: 3 segundos

Segunda zona: 7,0 segundos

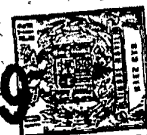
Tercera zona: 3,5 segundos.

15. A la salida de la primera zona, se obtiene una mezcla constituida esencialmente por compuestos percloro-fluorados que no contienen en media más que 1,8 átomos de fluor por molécula orgánica. La composición de la mezcla reaccional comprende en su parte orgánica:

20.	hexacloroacetona no transformada .....	0 % molar
	monofluorpentacloroacetona .....	28,5 % molar
	1,1-difluortetracloroacetona .....	63,1 % molar
	trifluortricloraacetona .....	7,0 % molar
	compuestos en C <sub>2</sub> clorofluorados .....	0,9 % molar
25.	hexacloroetano .....	0,3 % molar

A la salida de la segunda zona la mezcla de compuestos perclorofluorados contiene en media 4,2 átomos de fluor fijados por molécula orgánica y la relación media  $\frac{\text{número de átomos de F}}{\text{número de átomos de Cl}}$  por molécula orgánica alcanza

30. 2,15.



A la salida del reactor la composición de la parte orgánica del efluente es la siguiente:

	hexafluoracetona .....	79,6 % molar
	pentafluoromonocloroacetona .....	13,4 % molar
5.	tetrafluordicloroacetona .....	1,8 % molar
	trifluortricloroacetona .....	0,1 % molar
	percloroetileno .....	0,1 % molar
	tetrafluordicloroetano .....	0,4 % molar
	trifluortricloroetano .....	3,2 % molar
10.	difluortetracloroetano .....	0,9 % molar
	monofluorpentacloroetano .....	0,1 % molar
	diversos (compuestos en C <sub>1</sub> ) .....	0,4 % molar

El grado de fluoración global con relación al HF: moles de HF consumidas es del 94,6 %, contra el 98,7 % en moles de HF teóricas

15. el ejemplo 1. El contenido del efluente orgánico en producto perfluorado deseado es del 79,6 %, contra el 96,8 % en el ejemplo 1. El grado de descomposición de las moléculas orgánicas por reacciones parásitas es del 5,1 %, contra el 1,9 % en el ejemplo 1.

20. La producción de hexafluoracetona es de 0,748 moles/h, es decir 124 g/h. La productividad es igual a 148 g por hora y por kg de catalizador.

25. Estos resultados son todos inferiores a los del ejemplo 1 y demuestran que es crecía efectuar totalmente las dos primeras etapas de la fluoración a temperatura limitada, en la primera zona de reacción.

30. Los resultados son aún menos buenos si se disminuye el tiempo de residencia en la segunda zona catalítica en beneficio del tiempo de residencia en la tercera zona: en efecto no se alcanza, a la salida de la segunda



zona, un número suficiente de átomos de fluor fijado en media por molécula orgánica, y el cracking aumenta.

EJEMPLO 2

5. Se efectúa la perfluoración del cloruro de tricloroacetilo en el mismo aparato, y sobre el mismo catalizador que en el ejemplo 1 (1,2 litros; 0,84 kg), disponiendo tres capas de catalizador separadas por capas de bolas de alúmina tabular, siendo las longitudes de cada zona catalítica:

- 10. Primera zona: 480 mm
- Segunda zona: 350 mm
- Tercera zona: 370 mm

15. Se disponen elementos calentadores exteriores con vistas a regular las temperaturas de las tres zonas respectivamente a 240, 260 y 300°C.

Se alimenta el reactor por una mezcla de cloruro de tricloroacetilo (99 % de pureza) y de HF anhidro (99,7 % de pureza) con los caudales siguientes:

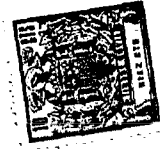
- 20. cloruro de tricloroacetilo ..... 0,97 moles/h
- HF anhidro ..... 6,8 moles/h

El exceso de HF anhidro es del 75 % con relación a la estequiometría. La presión absoluta en el reactor se regula a 1,3 bares.

25. Los tiempos de residencia de los reactivos en las tres zonas sucesivas son de 6,9 segundos, 4,8 segundos y 4,8 segundos respectivamente.

A la salida de la primera zona catalítica, el número de átomos de F fijado en media por molécula orgánica alcanza 2,5.

30. A la salida de la segunda zona catalítica, el



número de átomos de F fijado en media por molécula orgánica es igual a 3,3 y la relación media  $\frac{\text{número de átomos de F}}{\text{número de átomos de Cl}}$  por molécula orgánica es igual a 4,7.

5. A la salida de la tercera zona catalítica, la composición de la parte orgánica del efluente es la siguiente:

fluoruro de trifluoracetilo .....	97,1 %
fluoruro de difluoromonocloroacetilo .....	0,07 %
compuestos fluorados en C <sub>1</sub> .....	2,83 %

10. El grado de fluoración global con relación al HF:  $\frac{\text{moles de HF consumidas}}{\text{moles de HF teóricas}}$  es del 97,2 %.

El contenido del efluente orgánico en producto perfluorado deseado es de 97,1 %.

15. El grado de descomposición de las moléculas orgánicas por reacciones parásitas es de 2,83 %.

La producción de fluoruro de trifluoracetilo es de 0,94 moles/h, es decir 109 g/h. La productividad es igual a 130 g por hora y por kg de catalizador.

20. Comparativamente, operando en las mismas condiciones que anteriormente pero a una temperatura de 300°C en la totalidad del reactor, el cracking que conduce a oxidación de carbono y a moléculas clorofluoradas en C<sub>1</sub>, alcanza el 12,3 %.

25. Operando de nuevo en las mismas condiciones que anteriormente pero a una temperatura de 260°C en la totalidad del reactor, el efluente orgánico contiene 61 % de fluoruro de trifluoracetilo y la productividad disminuye a 81,5 g por hora y por kg de catalizador.

### EJEMPLO 3

30. Se efectúa la perfluoración de la octacloro-



butanona en el mismo aparato y sobre el mismo catalizador que en el ejemplo 1 (1,2 litros; 0,84 kg), disponiendo tres capas de catalizador separadas por capas de bolas de alúmina tabular, siendo las longitudes de cada zona catalítica:

5.

Primera zona: 400 mm

Segunda zona: 310 mm

Tercera zona: 490 mm

10. Se disponen elementos calentadores exteriores con el fin de regular las temperaturas de las tres zonas respectivamente a 244°, 271° y 340°C.

Se alimenta el reactor con:

octaclorobutanona (99,5 %) ..... 0,65 moles/h

HF anhidro (99,7 % de pureza) ..... 6,76 moles/h

15.

El exceso de HF anhidro con relación a la estequiometría es del 30 %.

La presión absoluta en el reactor está regulada a 1,3 bares.

20. Los tiempos de residencia de los reactivos en las tres zonas sucesivas son respectivamente de 6 segundos, 3,9 segundos y 6,2 segundos.

A la salida de la primera zona, la mezcla de compuestos perclorofluorados contiene en media 2,9 átomos de fluor fijados por molécula orgánica.

25.

Contiene 5,0 a la salida de la segunda zona, lo que corresponde a una relación media  $\frac{\text{número de átomos de F}}{\text{número de átomos de Cl}}$  igual a 1,66.

30.

A la salida de la tercera zona, la parte orgánica del efluente del reactor presenta la composición siguiente:



octafluorbutanona .....	95,3 %
heptafluoromonoclorobutanona .....	1,2 %
hidrocarburos clorofluorados diversos.	3,5 %

5. El grado de fluoración global con relación a HF:  
 $\frac{\text{moles de HF consumidas}}{\text{moles de HF teóricas}}$  es del 98,5 %.

El contenido del efluente orgánico en producto perfluorado deseado es del 95,3 %.

El grado de descomposición de las moléculas orgánicas por reacciones parásitas alcanza el 3,5 %.

10. La producción de octafluorbutanona se eleva a 0,62 moles/h, es decir 134 g/h. La productividad es igual a 159 g por hora y por kg de catalizador.

15. Comparativamente operando en las mismas condiciones que anteriormente, pero a una temperatura de 340°C en la totalidad del reactor, el grado de cracking alcanza el 27,8 % y la productividad decrece y es de 120 g de octafluorbutanona por hora y por kg de catalizador. La mezcla obtenida presenta muy grandes dificultades de separación.

20. Operando a 271°C en la totalidad del reactor, siendo el resto de todas las condiciones iguales por otra parte, la productividad en octafluorbutanona es nula: el efluente no contiene producto perfluorado. Además, el grado de cracking se eleva al 7,1 %.

25. EJEMPLO 4

30. Se efectúa la perfluoración del tricloroacetaldehído anhidro, en el mismo aparato y sobre el mismo catalizador que en el ejemplo 1 (1,2 litros; 0,84 kg), disponiendo tres capas de catalizador separadas por capas de bolas de alúmina tabular, siendo las longitudes de

402319



cada zona catalítica:

Primera zona: 700 mm

Segunda zona: 250 mm

Tercera zona: 250 mm

5. Se disponen elementos calentadores exteriores con vistas a regular las temperaturas de las tres zonas respectivamente a 240, 260 y 280°C.

Se alimenta el reactor con una mezcla de tricloroacetaldehído anhídrido (99,9 % de pureza) y de HF anhídrido (99,7 % de pureza) con los caudales siguientes:

10.

tricloroacetaldehído anhídrido .....	1,15 moles/h
HF anhídrido .....	6 moles/h

El exceso de HF anhídrido es del 74 % con relación a la estequiometría. La presión absoluta en el reactor está regulada a 1,3 bares. Los tiempos de residencia de los reactivos en las tres zonas sucesivas son iguales a 10,9 segundos para la primera zona, a 3,8 segundos para la segunda zona y a 3,6 segundos para la tercera zona.

15.

A la salida de la primera zona catalítica, el número medio de átomos fijado por molécula orgánica alcanza 2,2. A la salida de la segunda zona alcanza 2,6 y la relación media  $\frac{\text{número de átomos de F}}{\text{número de átomos de Cl}}$  por molécula orgánica es igual a 6,25.

20.

A la salida de la tercera zona catalítica la composición de la parte orgánica del efluente es la siguiente:

25.

trifluoroacetaldehído .....	97,4 %
difluoromonocloroacetaldehído .....	1,9 %
compuestos fluorados en C <sub>1</sub> .....	0,7 %

30.

El grado de fluoración global con relación al

402319



HF es del 98,9 %.

El contenido del efluente orgánico en producto perfluorado deseado es del 97,4 %.

5. El grado de descomposición de las moléculas orgánicas por reacciones parásitas es del 0,7 %.

La producción de trifluoracetaldehído es de 1,12 moles/h, es decir 110 g/h. La productividad es igual a 131 g por hora y por kg de catalizador.

10. Comparativamente, operando a 280°C en la totalidad del reactor, el cracking de las moléculas orgánicas alcanza el 8,9 %.

15. En otro ensayo, operando a 260°C en la totalidad del reactor, el efluente orgánico contiene 69,4 % de trifluoracetaldehído, disminuyendo la productividad a 93,3 g por hora y por kg de catalizador y la purificación del trifluoracetaldehído es extremadamente difícil.

Los ejemplos precedentes permiten apreciar mejor las ventajas que resultan del procedimiento según la invención.

20. La realización del procedimiento no estará limitada a los compuestos perclorados funcionales mencionados en estos ejemplos. Es evidente igualmente que en el presente procedimiento, la utilización de tres zonas de reacción a temperatura creciente desde la primera hasta la  
25. tercera zona es una condición crucial para obtener muy buenos resultados, pero que es posible utilizar más de tres zonas de reacción sucesivas sin salirse del ámbito de la invención.

30. El modo de realización de las zonas de temperatura creciente en el lecho catalítico puede obtenerse por



cualquier medio conocido.

El lecho catalítico puede ser continuo o estar separado en fracciones contenidas en un reactor único o en reactores sucesivos.

5.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con el nº 71.16334 de 6 de mayo de 1.971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PERFLUORACION DE COMPUESTOS PERCLORADOS FUNCIONALES; caracterizándose por lo siguiente:

20. 1.- Procedimiento para la perfluoración de compuestos perclorados funcionales, que contienen en su molécula radicales perclorometilo  $-CCl_3$  ó percloroestilo  $-C_2Cl_5$ , en el que se hacen reaccionar en continuo los citados compuestos perclorados y ácido fluorhídrico anhidro
25. en fase vapor y en presencia de un catalizador de fluoración y en un intervalo de temperatura comprendido entre 220 y 350°C, caracterizado porque se envían los reactivos, bajo una presión absoluta de 1 a 4 bares y, preferentemente, de 1,2 a 2,5 bares, a través de un lecho fijo del catalizador que comprende tres zonas sucesivas reguladas a
- 30.

MG



- temperaturas crecientes desde la primera a la tercera zona y diferentes en al menos 10°C de una zona a la siguiente; se efectúan totalmente en la primera zona las dos primeras etapas de fluoración, a una temperatura fijada entre 220 y 250°C; en la segunda zona se prosigue la fluoración a una temperatura fijada entre 250 y 275°C, y los compuestos perclorofluorados intermedios en el efluente de esta zona presentan en media en su molécula una relación número de átomos de fluor/número de átomos de cloro igual o superior a 1,5; en la tercera zona se efectúa la perfluoración total de los compuestos orgánicos presentes a una temperatura fijada entre 275 y 350°C.

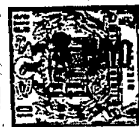
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tiempo de residencia de los reactivos en cada una de las tres zonas sucesivas está comprendido entre 2 y 10 segundos.

- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un exceso de HF anhidro del 20 al 80 % molar con relación a la estequiometría de la reacción de perfluoración.

- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto perfluorado funcional sometido a la reacción de perfluoración es la hexacloroacetona.

- 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 4, caracterizado porque los compuestos perclorofluorados orgánicos intermedios en el efluente de la segunda zona de reacción presentan, en media, en su molécula una relación número de átomos de fluor/número de átomos de cloro igual o superior a 2.

m/c



- 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto perclorado funcional sometido a la reacción de perfluoración es el cloruro de tricloroacetilo.
5. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque los compuestos perclorofluorados orgánicos intermedios en el efluente de la segunda zona de reacción presentan en media en su molécula una relación número de átomos de fluor/número de átomos de cloro igual o superior a 3.
10. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto perclorado funcional sometido a la reacción de perfluoración es el tricloroacetaldéhid.
15. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 8, caracterizado porque los compuestos perclorofluorados orgánicos intermedios en el efluente de la segunda zona de reacción presentan en media en su molécula una relación número de átomos de fluor/número de átomos de cloro igual o superior a 3.
20. 10.- Procedimiento para la perfluoración de compuestos perclorados funcionales, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
25. Esta Memoria consta de 32 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 3 MAYO 1972

RHONE-PROGIL.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
p. p. Firmado: L. Gasta Fernández