



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UTBM

DOMANDA NUMERO	101982900001309
Data Deposito	23/12/1982
Data Pubblicazione	23/06/1984

Titolo

PROCESSO PER LA PREPARAZIONE DI PERCLORIL-FLUORURO PER USO COME AGENTE
FLUORURANTE

STAMPA

Descrizione di una invenzione industriale avente
per titolo: "PROCESSO PER LA PREPARAZIONE DI PERCLO-
RIL-FLUORURO PER USO COME AGENTE FLUORURANTE"

- a nome di TECOF S.n.c., di nazionalità italiana,
con sede legale in Milano, Via Spallanzani 36/a.

- Inventori designati:

Manlio RUNZA e Massimo RUNZA

Depositata il

23 DIC. 1982

N°

24929A/82



Riassunto

Processo per la preparazione di percloril-fluoruro
che comprende: il preparare, ad una temperatura non
superiore a 10°C , una soluzione di 3-5 parti in peso
di perclorato di potassio in 100 parti in peso di
 HFSO_3 ; il riscaldare detta soluzione in modo sostan-
zialmente istantaneo ad una temperatura di reazione
di $105-115^{\circ}\text{C}$ mettendo in contatto la soluzione stessa
con una massa di HFSO_3 previamente riscaldata alla sud-
detta temperatura di reazione ed agitata con azoto; il
mantenere la massa di reazione alla suddetta temperatu-
ra di reazione per un tempo compreso fra 3 e 7 minuti,
provocando così la formazione e l'evoluzione da detta
massa di reazione di ClO_3F gassoso, che viene poi la-
vato e raccolto con metodi noti; il fare ulteriormen-
te reagire a caldo, con metodi noti, la massa di rea-
zione residua fino a sostanziale cessazione dell'evol-

luzione di prodotti gassosi, recuperando infine dalla massa stessa l' HFSO_3 in eccesso.

-2-

Descrizione

La presente invenzione si riferisce ad un processo migliorato per la preparazione di percloril-fluoruro, partendo da un perclorato inorganico (in particolare KClO_4) e da acido fluosolfonico.

E' noto che il percloril-fluoruro - prevalente-
mente usato come agente fluorurante - si può ottenere con uno dei processi sottoindicati ai punti a), b), c):

a) per reazione fra clorato di potassio e fluoro elementare. Questo processo presenta l'inconveniente di richiedere l'uso di fluoro elementare, che è costoso, di difficile manipolazione e di non facile disponibilità. Inoltre, poichè detto processo coinvolge una reazione eterogenea fra un solido (KClO_3) ed un gas (F_2), il processo stesso incontra numerosi problemi tecnologici di non facile soluzione;

b) per elettrolisi di soluzioni di perclorato di potassio (KClO_4) in HF anidro. Questo processo presenta gli inconvenienti di rese molto basse, formazione di sottoprodotti pericolosi (miscele di idrogeno ed ossidi di fluoro), ed elevata corrosione agli anodi;

c) per reazione fra KClO_4 ed acido fluosolfonico (HFSO_3). Questo processo è quello che trova maggiori possibilità di pratica applicazione, ed è particolarmente descritto nei brevetti US 2.982.617 (La Lande), US 2.982.618 (Dess) ed US 2.942.948 (Barth-Wehrenalp).

I processi descritti nei primi due brevetti (La Lande e Dess) presentano il grave inconveniente che nel corso dei processi stessi - soprattutto in quanto realizzati con lunghi tempi di riscaldamento della massa di reazione - si formano, unitamente a ClO_3F , vari sottoprodotti gassosi (come ad es. quelli descritti nel brevetto US 2.942.948) che creano problemi di sicurezza di processo e problemi tecnico-economici ai fini dell'ottenimento di ClO_3F puro.

Da evidenziare in particolare la presenza, fra detti sottoprodotti gassosi, di ossidi di cloro altamente instabili e pericolosi (specialmente ClO_2 , che, come noto, quando supera la concentrazione del 5-6% ha probabilità di detonare, inducendo esplosioni di ClO_3F), nonché il fatto che le velocità di formazione del ClO_3F e di detti sottoprodotti è molto variabile ed incostante durante lo svolgersi della reazione, dipendendo dette velocità di formazione sia dalla velocità e dalla temperatura di riscaldamento della massa in reazione, sia dalle quantità di perclora

to che di mano in mano vengono alimentate nella massa stessa, tenuto anche presente che, com'è noto, le soluzioni di KClO_4 in HFSO_3 cominciano ad essere reattive già a temperature intorno ai 30°C .

Un altro grave inconveniente connesso col modo operativo di detti processi, è rappresentato dal fatto che, in fase di alimentazione, i cristalli di KClO_4 possono decomporsi, con andamento esplosivo, per sfregamento contro parti metalliche del reattore con gravi negative conseguenze, facilmente intuibili.

Il brevetto US 2.942.948 (Barth-Wehrenalp) insegna un processo col quale è possibile ottenere dalla reazione fra KClO_4 e HFSO_3 , ClO_3F migliorato (per quanto riguarda il contenuto di sottoprodotti gassosi) rispetto a quello che si ottiene coi processi oggetto dei due brevetti prima citati.

Peraltro, poichè anche nel processo Barth-Wehrenalp permangono tempi di riscaldamento significativamente lunghi (durante i quali è quindi bassa la velocità di formazione del ClO_3F ed invece alta la velocità di formazione di detti sottoprodotti gassosi) il ClO_3F che si ottiene contiene sottoprodotti gassosi in quantità apprezzabili, tali comunque da richiedere successive onerose operazioni di purificazione.

E' pertanto uno scopo della presente invenzione dare



-5-

soluzione al problema di realizzare un processo per la formazione di ClO_3F sostanzialmente privo o quanto meno con tenori molto bassi e non pericolosi di sottoprodotti gassosi, in particolare ClO_2 , preparando detto ClO_3F per reazione fra un perclorato inorganico, in particolare KClO_4 , ed HFSO_3 , ed evitare quindi gli inconvenienti sopraindicati.

Altro scopo della presente invenzione è la realizzazione di un processo in continuo che abbia un andamento molto regolare e costante della reazione di formazione di ClO_3F da KClO_4 e HFSO_3 , e conseguentemente risulti riproducibile, di facile conduzione ed altamente affidabile, sia ai fini di buone rese di materia, sia ai fini della purezza del ClO_3F prodotto, e sia anche ai fini della sicurezza delle operazioni di processo.

Gli scopi suddetti ed altri che potranno apparire evidenti ad un tecnico del ramo dalla dettagliata descrizione che segue, vengono raggiunti con un processo di preparazione di ClO_3F partendo da KClO_4 e HFSO_3 , il quale processo, secondo la presente invenzione comprende:

- il preparare, ad una temperatura non superiore a 10°C , preferibilmente $0^\circ - 5^\circ\text{C}$ una soluzione diluita di un perclorato inorganico in HFSO_3 , con un rap-





-6-

porto in peso di 1-7 parti, preferibilmente 3-5 par-

ti di perclorato per 100 parti di HFSO_3 ; indi

- il riscaldare detta soluzione di perclorato in modo sostanzialmente istantaneo ad una temperatura

di reazione non inferiore a 90°C , preferibilmente

$105-115^\circ\text{C}$, mediante il mettere in contatto la solu-

zione stessa con una massa di HFSO_3 , tenuta sotto agi-

tazione, preferibilmente con gorgogliamento di azoto,

riscaldata alla suddetta temperatura di reazione; indi

- il mantenere la massa di reazione che così si

ottiene, alla suddetta temperatura di reazione e sot-

to agitazione per un tempo non inferiore a 3 minuti,

e non superiore a 7 minuti, con formazione e svol-

gimento di ClO_3F gassoso, che viene lavato e raccol-

to con metodi noti; ed infine

- il fare ulteriormente reagire a caldo la massa

di reazione residua fino a sostanziale cessazione

dell'evoluzione di prodotti gassosi, recuperando suc-

cessivamente dalla massa stessa l' HFSO_3 .

Più particolarmente, il processo, oggetto della

presente invenzione, viene attuato secondo una sua

realizzazione preferita ma non esclusiva, secondo

quanto qui di seguito più dettagliatamente descritto.

In un apparecchio dissolutore di tipo noto (prov-

visto di agitatore meccanico e di camicia di raffred-

damento con circolazione di fluido refrigerante) si introducono 100 parti di HFSO_3 , cui vengono poi aggiunte gradualmente fino a completa dissoluzione 3-5 parti di KClO_4 cristallino, sotto agitazione moderata, mantenendo sempre la temperatura della massa al di sotto di 10°C , preferibilmente fra 0° e 5°C , per rendere sostanzialmente nulla la formazione di ClO_2 .

Si preferisce utilizzare un dissolutore che abbia un volume tale da poter preparare una quantità della sopraindicata soluzione di KClO_4 in HFSO_3 che sia sufficiente per il periodo di tempo programmato (ad es. 16 o 24 ore) per la successiva operazione di cui sotto.

In un reattore cilindrico verticale (con rapporto dimensionale altezza/diametro non inferiore a 2 preferibilmente 2-3), provvisto di dispositivo di agitazione a gorgogliamento di gas inerte sul fondo, di idonei mezzi di riscaldamento (ad es. resistenze elettriche) e di condensatore a riflusso, si introduce HFSO_3 fino a che lo stesso non abbia raggiunto un troppo-pieno posto circa a metà della parete del reattore.

L' HFSO_3 che viene utilizzato sia nel dissolutore che nel reattore, è scelto di grado sostanzialmente esente da H_2SO_4 , poichè già percentuali del 4-5% di H_2SO_4 provocano diminuzioni di resa di ClO_3F e note-

vole formazione di ossidi di cloro.

-8-

L' HFSO_3 introdotto nel reattore viene riscaldato (e mantenuto) ad una temperatura non inferiore a 90°C , preferibilmente $105-115^\circ\text{C}$. Nella suddetta massa calda di HFSO_3 , mantenuta agitata, viene immessa - facendola entrare sul fondo del reattore - la soluzione di KClO_4 in HFSO_3 alimentando la soluzione stessa in modo continuo ed in quantità costantemente uguali ed uniformi nel tempo con mezzi noti, preferibilmente con pompa dosatrice, ed inoltre proporzionalmente scelte nell'intervallo di 3-5 parti per ogni 100 parti (in peso) di HFSO_3 contenute nel reattore.

Come appare evidente, detta soluzione passa da una temperatura di $0-5^\circ\text{C}$ (nel dissolutore) ed una temperatura di $105-115^\circ\text{C}$ (nel reattore) in modo sostanzialmente istantaneo, eliminando i tempi richiesti per portare a regime la temperatura di reazione (tempi che - se invece disponibili - porterebbero alla formazione dei sopranominati sottoprodotti gassosi, particolarmente ClO_2), e d'altro canto portando così i componenti KClO_4 e HFSO_3 - in modo sostanzialmente istantaneo - alla temperatura ottimale ai fini di una veloce cinetica della reazione di formazione di ClO_3F . Di mano in mano che la reazione procede con

la formazione di ClO_3F , questo si sviluppa allo stato gassoso, in modo continuo e costante, dalla testa del reattore (unitamente ai sottoprodotti gassosi ed all'azoto di agitazione), mentre la massa di reazione residua viene fatta effluire da detto troppo-pieno del reattore.

Le velocità di alimentazione della soluzione di KClO_4 in H_2SO_3 (e la corrispondente velocità di efflusso della massa di reazione residua) viene regolata in modo tale che il tempo di reazione risulti non inferiore a 3 minuti, e non superiore a 7 minuti. Con semplici controlli noti ad un tecnico del ramo, sono agevolmente ottimizzabili i sopranominati parametri di reazione (in particolare temperature e tempi), in modo da ottenere le migliori rese in ClO_3F ed i minimi quantitativi di sottoprodotti gassosi.

Il ClO_3F che esce dalla testa del reattore viene lavato ed imbottolato con metodi noti, mentre, pure con metodi noti (come ad es. quello descritto nel citato brevetto US 2.942.948) la massa di reazione residua che esce dal troppo-pieno del reattore viene fatta ulteriormente reagire a caldo fino a sostanziale cessazione dell'evoluzione di prodotti gassosi, recuperando infine dalla massa stessa l' H_2SO_3 , pure con metodi noti.



Da quanto sopradescritto è evidente che il proces- -10-

so secondo l'invenzione si svolge in condizioni di grande uniformità e costanza dei vari parametri che regolano il processo stesso, il quale quindi è costantemente e completamente sotto controllo e perfettamente riproducibile, ed è in grado di fornire, per come è concepito il suo ciclo termico quale sopradescritto, buone rese di conversione del KClO_4 in ClO_3F , quest'ultimo contenendo inoltre ridotte quantità di sottoprodotti gassosi pericolosi, in particolare ClO_2 .

Inoltre il processo risulta molto sicuro in relazione ai relativi parametri scelti secondo l'invenzione, ed anche in connessione con il detto dispositivo di agitazione a gas inerte.

Sorprendentemente si è poi anche visto che il reattore in cui avviene la reazione tra KClO_4 e HFSO_3 può essere realizzato, oltre che coi materiali già noti alla tecnica, anche, e con vantaggio, in alluminio, preferibilmente anodizzato.

Gli esempi che seguono, che vengono dati a solo scopo illustrativo e non limitativo, forniscono ulteriori dettagli del processo secondo l'invenzione, facendo riferimento all'annesso disegno (Fig.1) nel quale è rappresentato in modo schematicizzato e semplificato, un reattore nel quale viene effettuata la so-

pradescritta reazione di formazione ed evoluzione di -11-

ClO_3F secondo l'invenzione.

Esempio 1.

In questo esempio - che fa riferimento a detta Fig. 1 - vengono adottate le procedure e le apparecchiature già descritte in generale nella realizzazione preferita della presente invenzione, adottando in particolare i seguenti parametri:

a) Preparazione della soluzione di KClO_4 in HFSO_3 : in un dissolutore di tipo convenzionale (non disegnato in figura) si sciolgono 0,3 Kg di KClO_4 cristallino in 10 Kg di HFSO_3 grado tecnico, praticamente esente da H_2SO_4 , mantenendo l' HFSO_3 e la risultante soluzione ad una temperatura di $+0,5^\circ\text{C}$.

b) Reazione di formazione del ClO_3F : si utilizza un reattore (rappresentato dalla Fig.1), avente un rapporto dimensionale altezza/diametro uguale a circa 3, provvisto di: candele con resistenze elettriche di riscaldamento 1; dispositivo 2 di agitazione a mezzo di azoto secco esente da ossigeno; tubazione 5 per lo svolgimento dei gas di reazione provvista di condensatore a riflusso con raffreddamento ad acqua (non disegnato perchè noto); troppo-pieno 3 posto circa a metà parete per lo scarico della massa di reazione residua; dispositivo di alimentazione

con tubo in Teflon 4 con bocca posta sul fondo; tubazione di sicurezza 6 provvista di disco di rottura 7; apparecchi di controllo noti (termometri, flussimetri e simili), non disegnati.

In detto reattore si introduce HFSO_3 fino a raggiungere il troppo-pieno 3 (Kg. 12 circa); si riscalda a 115°C e si immette nella massa calda di detto HFSO_3 la soluzione fredda di KClO_4 in HFSO_3 preparata come descritto in a), alimentando la stessa in modo continuo, a mezzo del dispositivo 4, sul fondo del reattore ad una velocità costante ed uniforme e tale che il tempo di permanenza nel reattore risulti di circa 4 minuti. I gas di reazione (ClO_3F e sottoprodotti) e l'azoto utilizzato per l'agitazione si scaricano da 5 mentre la massa di reazione residua si scarica da 3, in modo continuo.

Alla fine della operazione si ottengono 245 g. di ClO_3F , corrispondenti ad una resa dell'81,6% riferita al KClO_4 . Il tenore di ClO_2 nel ClO_3F risulta inferiore al 3% in volume, quindi largamente entro i limiti di sicurezza, come voluto.

L'andamento della reazione di formazione del ClO_3F risulta molto regolare, di facile controllo e senza alcun inconveniente, secondo gli scopi dell'invenzione.

Esempio 2.

-13-

Si opera esattamente come nell'esempio 1, con la
unica differenza che si utilizza HFSO_3 contenente,
come impurezza, il 5% in peso circa di H_2SO_4 .

Alla fine della operazione si ottengono 120 g di
 ClO_3F , corrispondenti ad una resa del 24,6% riferita
al KClO_4 .

Il tenore di ClO_2 nel ClO_3F risulta molto alto, su-
periore al 12% in volume, quindi pericoloso.

I risultati ottenuti in questo esempio (raffronta-
ti a quelli dell'esempio 1) mettono in chiara eviden-
za l'importanza dell'uso di HFSO_3 sostanzialmente
esente da H_2SO_4 .

Esempio 3. (Preparazione di ClO_3F con tecnica nota).

In un reattore verticale cilindrico in vetro $\varnothing 20$
cm, altezza 20 cm, provvisto di agitatore meccanico,
camicia di riscaldamento e refrigerante a ricadere,
si preparano 1000 cc di una soluzione al 10% in peso
di KClO_4 in HFSO_3 , a temperatura ambiente (25°C cir-
ca).

Detta soluzione viene poi riscaldata a 115°C ed
ivi mantenuta per un tempo di 10 minuti circa, facen-
do svolgere il ClO_3F (che di mano in mano si forma
per reazione del KClO_4 con l' HFSO_3) dalla testa di
detto refrigerante a ricadere.



Il ClO_3F così prodotto ed indi raccolto denuncia all'analisi chimica un tenore di ClO_2 pari a circa il 9% (in volume).

L'invenzione, quale sopradescritta e sottorivendicata, può essere realizzata adottando varianti, aggiunte ed elementi tecnicamente equivalenti, ma tutti rientranti nell'ambito di protezione dell'invenzione stessa.

Rivendicazioni

1. Processo per la preparazione di percloril-fluoruro (ClO_3F) consistente nel preparare una soluzione di un perclorato inorganico in un eccesso di acido fluosolfonico (HFSO_3), nel portare detta soluzione ad una temperatura compresa fra 40°C ed il punto di ebollizione della soluzione stessa e mantenendovela per un tempo sufficiente alla formazione di ClO_3F , caratterizzato dal fatto che comprende

— il preparare, ad una temperatura non superiore a 10°C , preferibilmente $0-5^\circ\text{C}$, una soluzione diluita di un perclorato inorganico in HFSO_3 , con un rapporto in peso di 1-7 parti, preferibilmente 3-5 parti di perclorato per 100 parti di HFSO_3 ; indi

— il riscaldare detta soluzione di perclorato in modo sostanzialmente istantaneo ad una temperatura di reazione non inferiore a 90°C , preferibilmente

105-115°C, mediante il mettere in contatto la soluzione stessa con una massa di HFSO_3 , tenuta sotto agitazione, previamente riscaldata alla suddetta temperatura di reazione; indi

- il mantenere la massa di reazione che così si ottiene, alla suddetta temperatura di reazione e sotto agitazione per un tempo non inferiore a 3 minuti, e non superiore a 7 minuti, con formazione e svolgimento di ClO_3F gassoso, che viene lavato e raccolto con metodi noti; ed infine

- il fare ulteriormente reagire a caldo la massa di reazione residua fino a sostanziale cessazione dell'evoluzione di prodotti gassosi, recuperando successivamente dalla massa stessa l' HFSO_3 .

2. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detta agitazione è realizzata a mezzo di gorgogliamento di un gas inerte, preferibilmente azoto.

3. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui il perclorato inorganico è KClO_3 .

4. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui il rapporto in peso fra la quantità di detta soluzione diluita di perclorato in HFSO_3 e la quantità di detta massa di HFSO_3 con la quale detta soluzione è posta in contatto, è di 3-5 parti di soluzione per

100 parti di H_2SO_4 .

-16-

5. Processo secondo la rivendicazione 1. in cui

l' H_2SO_4 è sostanzialmente esente da impurezze di

H_2SO_4

6. Processo secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 5, caratterizzato dal fatto che è realizzato, almeno in parte, in modo continuo.

7. Reattore per la realizzazione del processo secondo la rivendicazione 1, in particolare la realizzazione della operazione di riscaldamento sostanzialmente istantaneo della soluzione di perclorato in H_2SO_4 per far avvenire la reazione che porta alla formazione ed evoluzione di ClO_3F , caratterizzato dal fatto che è di tipo verticale cilindrico con un rapporto dimensionale altezza/diametro non inferiore a 2, preferibilmente 2-3, e che è provvisto di mezzi di alimentazione e di agitazione posti sul suo fondo e di almeno un troppo-pieno posto a circa metà della sua parete laterale, dal quale troppo-pieno effluisce detta massa di reazione residua, essendo quindi detto reattore atto a realizzare la reazione di formazione di ClO_3F con flusso continuo.

8. Reattore secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che è in alluminio, preferibilmente anodizzato.

Brevetti Europa s.r.l.
[Signature]

9. Processo ed apparecchiatura per la preparazione
ne di percloril-fluoruro secondo le rivendicazioni
precedenti e secondo quanto descritto ed illustrato.
Per "TECOF S.n.c."

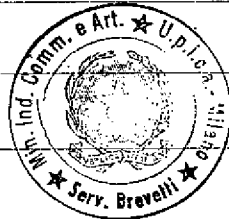
-17-



Il Mandatario

Brevetti Europa s.r.l.

[Signature of Dr. Antonio Ferri]
(Dr. Antonio Ferri)



l'Ufficiale Rogante
(ditta Russo)

[Signature]

24929A/82

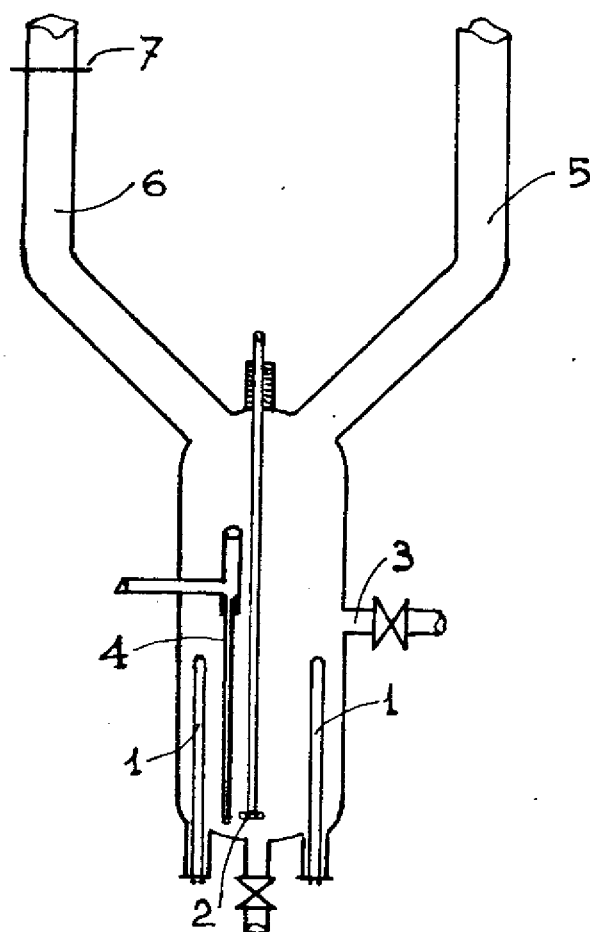
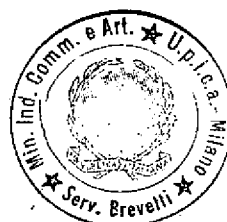


Fig. 1



l'Ufficiale Rogante
(dillie Russo)

[Signature]

Brevetti Europa s.r.l.

[Signature]