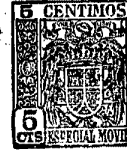


258406

258406
PATENTE DE INVENCION

B.835



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de un nuevo catalizador
"de halogenación".

=====

Solicitante: PECHINEY Compagnie de Produits Chimiques et Electrometalúr-
giques, entidad francesa, domiciliada en ,23 Rue de Balzac,
PARIS, Francia.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un nuevo catalizador para la halogenación de compuestos orgánicos y más particularmente para la fluoración de hidrocarburos alifáticos. La invención se relaciona igualmente con un procedimiento de fluoración de compuestos orgánicos mediante el empleo del nuevo catalizador.

El nuevo catalizador ,según el invento, está constituido por uno o varios compuestos de galio.

10. Según la naturaleza de las reacciones a ejecutar,



y según la naturaleza de los cuerpos presentes, el citado compuesto de galio es una sal de ácido mineral u orgánico, óxido o bien un derivado organometálico de galio.

5. Según los casos, el nuevo catalizador se emplea directamente en el medio reaccional o bien sobre un soporte conocido, tal como por ejemplo, una alúmina activada o el carbón activo.

10. El nuevo catalizador es particularmente eficaz en la preparación de compuestos orgánicos fluorados por sustitución del fluor o de otros halogenados presentes en la molécula. Así, pues, derivados clorofluorados del metano, del etano, del propano, etc., se obtienen fácilmente con buenos rendimientos, mediante el procedimiento según la invención. La operación tiene lugar, de preferencia, entre 175° y 450° C.

15. Cuando el catalizador se emplea sin soporte adsorbente, se toma generalmente en forma de granulados de sal de galio tales como por ejemplo, cloruro, fluoruro, etc.; se hace pasar una corriente de agente fluorante al medio reaccional que contiene los citados granulados, regulándose la temperatura de modo que la volatilización del compuesto de galio sea nula o reducida al mínimo; 20. ello se ejecuta favorablemente entre 80° y 250° C.

25. Cuando el catalizador vá fijo en un soporte adsorbente, este último se impregna primero con un compuesto de galio; se humedece por ejemplo con una solución en agua o en un disolvente orgánico de una sal de galio de aniones volátiles; la impregnación puede igualmente efectuarse con un derivado organo-metalico 30. de galio. La masa catalítica se introduce después en un reactor donde se hace pasar un agente fluorante anhidro, por ejemplo ácido fluorhídrico; el todo se calienta a una temperatura a la cual solo el compuesto fluorado del galio permanece sobre el soporte catalítico, o sea entre 150° y 250° C.

27 MAY 1944



El catalizador a base de galio permite, en todos los casos obtener proporciones de transformación calculadas sobre el ácido fluorhídrico, iguales o superiores a las obtenidas con los catalizadores conocidos, fluoruro de aluminio, fluoruro de cromo, fluoruro de circonio, etc.

5.

En el caso particular de la fluoración del cloroformo en difluoroclorometano y trifluorometano, la ventaja del catalizador de galio aparece netamente: en efecto, aún a temperaturas relativamente bajas (175°) permite tener proporciones

10.

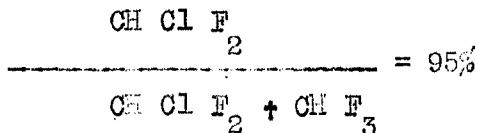
de transformación elevadas de ácido fluorhídrico (85-90%).

El interés de poder trabajar a baja temperatura reside en el hecho de que el grado de fluoración de los carburos cloro-fluorados obtenidos depende esencialmente de la temperatura; obteniéndose los grados de fluoración más bajos a las temperaturas

15.

más bajas.

De este modo, se puede obtener, por fluoración del cloroformo, por ácido fluorhídrico sobre el catalizador de galio, una relación



20.

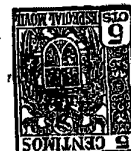
con una proporción de transformación sobre el ácido fluorhídrico de 90%.

Con objeto de ilustrar el invento, se dan a continuación, a título no limitativo, unos ejemplos de ejecución.

EJEMPLO 1.

25.

400 partes de carbón activo (CECA AC 40) en granos, se tratan con una solución clorhídrica 6 N, después se lavan, se filtran por succión y se secan. El carbón seco así obtenido se coloca en un horno tubular de metal Monel y se trata con una corriente de ácido fluorhídrico a 300°; de este modo se limpia de la sílice



que pudiera contener. Entonces se impregna con una solución de cloruro gálico en el tetracloruro de carbono. Para ello se disuelven 75,5 partes de GaCl_3 en 750 partes de tetracloruro de carbono y la solución obtenida se utiliza a la impregnación del carbón activo, después de la cual este último conserva un aspecto seco.

5. El carbón así cargado de GaCl_3 se introduce en un horno tubular vertical, de metal Monel, provisto de un dispositivo de enfriamiento exterior/^{por}insuflado de aire y un dispositivo de calentamiento eléctrico. Por debajo del horno, puesto inicialmente a 10. 100°C ., se introduce una corriente de ácido fluorhídrico anhidro. Durante el paso del ácido fluorhídrico, la temperatura se eleva gradualmente hasta 220°C . y después tiende a bajar; se la mantiene entonces alrededor de 150°C . por calentamiento exterior.

La reacción de fluoración termina después del paso 15. de 56 partes de ácido fluorhídrico; a partir de este momento, los gases efluentes del horno no contienen HCl sino solamente ácido fluorhídrico. Sobre el catalizador así formado se hace pasar, a caudal regular y proporcional, durante tres horas 140 partes de ácido fluorhídrico (7 mol.) y 715 partes 20. de tetracloruro de carbono (4, 64 mol.) manteniéndose la temperatura del horno a 250°C . Se obtienen 575 partes de producto orgánico que comprende: 375 partes (3,09 mol.) de difluoro-diclorometano, 90 partes (0,65 mol.) de fluoro-tricloro-metano y 110 partes (0,71 mol.) de tetracloruro de carbono. Los gases formados contienen 80,7 % de difluoro-dicloro-metano y 19,3% de fluoro-tricloro-metano. 25.

El rendimiento de la operación es de 97,5% con relación al ácido fluorhídrico utilizado, y de 95,2% sobre el tetracloruro de carbono.

30. EJEMPLO 2.

Sobre un catalizador preparado como en el ejemplo 1,



25.04.66

se hace pasar, a 350° C. una mezcla gaseosa de ácido fluorhídrico y de cloroformo con un caudal horario de 61,6 partes en peso de HF para 240 partes de CHCl_3 . Los gases efluentes se lavan con una solución de sosa y se secan sobre alumina activada. La transformación del cloroformo, en derivados fluorados, tiene lugar cuantitativamente con relación al cloroformo utilizado y con un rendimiento de 87% sobre el ácido fluorhídrico.

10. Los gases orgánicos efluentes contienen trifluorometano y cloro-difluoro-metano en la relación molar 3,36 de CF_3 para 1,16 de CHClF_2 .

EXPERIO 3.

15. 75,5 partes de GaCl_3 se disuelven en 300 partes de tetracloruro de carbono. La solución obtenida se utiliza con impregnación de 1000 partes de alumina activada en bolas de 3 - 5 mm. que tiene una superficie específica de 280 m²/g. y un volumen microporoso de 35 cm³/100 g. La alúmina así obtenida presenta un aspecto seco; se introduce en un horno tubular vertical de metal Monel, provisto de un dispositivo de enfriamiento exterior por insuflación de aire y de un dispositivo de calentamiento eléctrico. Por debajo del horno, puesto inicialmente a 100° C, se introduce una corriente de ácido fluorhídrico anhidro diluido por nitrógeno. Se regula el caudal de tal modo que la temperatura no excede de 150° hasta que hayan pasado 1000 partes de HF. La fluoración se obtiene por paso de 400 partes adicionales de HF a una temperatura de 300°. Después de este tratamiento, el catalizador se tamiza y se carga en el horno.

30. Sobre el catalizador así formado, se hace pasar



a una temperatura de 400°, una mezcla de 81,6 partes de HF, 245 partes de percloroetileno por hora, y cloro, en la relación molar cloro/percloroetileno = 0,95.

El rendimiento sobre el HF es de 73,5%. El rendimiento sobre el percloroetileno es cuantitativo. Los productos orgánicos obtenidos solo contienen trifluorotricloroetano, tetrafluorodícloroetano y una mezcla de hexacloroetano y de percloroetileno recuperables.

EJEMPLO 4 .

10. Se opera en un horno tubular vertical de metal Inconel, lleno de catalizador al galio preparado como en el ejemplo 3. Se envía una mezcla cuya composición corresponde a 100 moléculas de cloroformo para 105 moléculas de ácido fluorhídrico.

15. Regulándose la temperatura a 175° C. se recoge a la salida del aparato una mezcla cuya composición ponderal es la siguiente:

	CH ₃ F	3,74 %
	C ₂ Cl ₂ F ₂	0,02 %
20.	CHCl ₂ F ₂	48,90 %
	CCl ₃ F	1,29 %
	CHCl ₂ F	27,70 %
	CHCl ₃	18,35 %

25. El rendimiento con relación al ácido fluorhídrico alcanzó el 90%

EJEMPLO 5.

30. Se trabaja en condiciones similares a las del ejemplo 4, salvo en lo que respecta a la proporción de la mezcla que es de 100 moléculas de cloroformo por 150 de ácido fluorhídrico, y a la temperatura que se pone a



275° C.

Se recoge a la salida del aparato, una mezcla cuya composición ponderal es la siguiente:

	C H F ₃	34,20%		C Cl F ₃	0,11 %
5.	C Cl F ₂	0,67%		C H Cl F ₂	10,55 %
	C H Cl F ₂	29,80%		C H Cl ₃	24,61 %

El rendimiento con relación al ácido fluorhídrico alcanzó 98,75%.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo 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
15. hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 29 de mayo de 1959, nº 796.028 ; acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido
20. invento y por lo que se solicita patente de invención, por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de un nuevo catalizador de halogenación"; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1º.- Procedimiento para la obtención de un nuevo catalizador de halogenación, por la sustitución del fluor por otro halogeno en un hidrocarburo alifático halogenado, caracterizándose porque se trata el citado hidrocarburo halogenado con fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador que tiene por lo menos un compuesto de galio.



2º.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose porque el tratamiento se efectúa a una temperatura comprendida entre 175º y 450º C.

5. 3º.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose porque el expresado hidrocarburo halogenado se elige en el grupo constituido por los derivados clorados del metano, del etano y del etileno.

10. 4º.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose porque se tratan granos de carbón activo con fluoruro de hidrógeno en caliente, después se impregnan con una solución de halogenuro de galio en un hidrocarburo alifático halogenado, se tratan de nuevo con una corriente caliente de fluoruro de hidrógeno anhidro, después se colocan en un horno calentado entre 200º y 450º C., después de lo cual se pasa una corriente de vapor de hidrocarburo alifático clorado y de fluoruro de hidrógeno anhidro a través de los referidos granos.

15. 5º.- Procedimiento, según reivindicación 4ª, caracterizándose porque el halogenuro de galio es GaCl_3 el hidrocarburo alifático halogenado es CCl_4 y el hidrocarburo alifático clorado se elige del grupo constituido por los derivados clorados del metano, del etano y del etileno.

20. 6º.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose porque se impregnan unos granos de alumina adsorbente con una solución de halogenuro de galio en un disolvente, después se tratan en caliente con fluoruro de hidrógeno y se colocan en un horno calentado entre 175º y 450º C. después de lo cual se pasa a través de los referidos granos una corriente de vapor de hidrocarburo alifático clorado y de fluoruro de hidrógeno.

25.

30.

258406



7^a.- Dispositivo para la obtención de un nuevo catalizador de halogenación; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria , que consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid,

PECHINEY, Compagnie de Produits

Chimiques et Electrometallurgiques.

J. GOMEZ ACEVEDO
P. R.