

285 203

PATENTE DE INVENCION

PC.570.

16 FEB



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de catalizadores de fluoración de hidrocarburos acetilénicos".

Solicitante:

PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-Saint-GOBAIN, entidad francesa, residente en 63, Rue de Villiers, Neuillysur-Seine, Francia.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de catalizadores nuevos de fluoración en fase gaseosa de hidrocarburos acetilénicos y en particular de acetileno.

5.

Ya es muy conocido emplear agentes cata-

285203

-2-



- líticos a base de sales de mercurio, en particular de nitrato y de acetato mercurico , los cuales se depositan sobre carbones activos, grafito o polimeros de hidrocarburos fluorados. Estos catalizadores se han preconizado para la fluoración de hidrocarburos acetilénicos en fase de vapor que dan lugar a la obtención de fluoruro de vinilo, de difluoroetano 1,1 y de fluoropreno. La sociedad solicitante ha demostrado que tales catalizadores, aunque selectivos, presentan el grave inconveniente de perder muy rápidamente su actividad en el curso de la reacción de fluoración, y de aglomerarse por formación abundante de alquitranes. Resulta de ello una duración de vida media de dichos catalizadores mucho más reducida para su empleo en escala industrial.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los trabajos de la Sociedad solicitante han dado por resultado la puesta a punto de catalizadores de fluoración, a base de derivados de mercurio, que presentan propiedades considerablemente mejoradas, que permiten entre otras ventajas, disminuir tanto las pérdidas de compuestos de HG, como la formación de alquitrán y aumentar la duración de la vida media de estos catalizadores en proporciones muy importantes.
- 20.

- Los nuevos catalizadores obtenidos con el procedimiento objeto de la presente invención, encierran, por una parte, un derivado del mercurio, más especialmente una sal de mercurio tal como el nitrato mercurico, por otra parte, un soporte poroso inerte constituido por una alúmina calcinada en proporcio-
- 25.
- 30.

285203

-3-



nes comprendidas entre 1% y 40% en peso del referido derivado, más particularmente de 5% a 20%, para 60% a 99% en peso de la referida alúmina, más particularmente de 80% a 95%.

5. Los referidos derivados del mercurio se depositan sobre una alúmina calcinada porosa que se prepara según procedimientos muy conocidos. Tales soportes de alúmina poseen, de preferencia, las características siguientes:
10. -volumen poroso total comprendido entre 5 cm³ y 50 cm³ para 100 g de alúmina.
-superficie específica comprendida entre 0,01 m²/g y 1 m²/g
- Esta alúmina puede presentarse en las diversas formas habituales adecuadas para los soportes de catalizadores: gránulos, fragmentos, bolas, comprimidos, etc.
15. La preparación de los catalizadores con arreglo al procedimiento de la presente invención, puede efectuarse por cualesquiera medios clásicos, tales como por ejemplo, y entre otros, por impregnación de la alúmina calcinada, por medio de una solución del derivado de mercurio, seguida de un secado del producto impregnado.
20. El procedimiento para la utilización del catalizador según el presente invento, para la fluoración de hidrocarburos acetilénicos, en particular de acetileno, en presencia de un agente catalítico derivado del mercurio que se deposita sobre un soporte,
25. comprende la fase de hacer pasar una mezcla gaseosa
- 30.

285203

16 FEB 1953



-4-

5. de ácido fluorhídrico y de hidrocarburos acetilénicos en presencia del referido agente catalítico, procedimiento en el que el expresado soporte consiste esencialmente en una alúmina calcinada porosa, que posee las características citadas anteriormente.

10. Según un modo particular de ejecución del presente invento, se hace pasar, en primer lugar, a través de un lecho de catalizador, una corriente gaseosa de ácido fluorhídrico anhidro, eventualmentá diluido por un gas que no reacciona ni con el expresado ácido ni con el citado catalizador, a temperaturas superiores a 20°C, por lo general comprendidas entre 40°C y 100°C; después, se envía sobre el catalizador así tratado, una mezcla gaseosa de ácido fluorhídrico y de hidrocarburo acetilénico a una temperatura comprendida entre 25°C y 150°C, de preferencia entre 40 y 100°C.

15. La referida mezcla gaseosa está constituida por proporciones de ácido fluorhídrico gaseoso que oscilan de 0,8 moles a 2 moles, de preferencia comprendidas entre 1 y 1,2 moles por 1 mole de hidrocarburo acetilénico.

20.

25. La presión no es un factor limitativo de la reacción; puede estar comprendida entre 0,2 atm y 10 atms, según la naturaleza del hidrocarburo acetilénico a tratar.

Así pues, en el caso del acetilénico, se opera a la presión de alrededor de una atmósfera.

30. Es conveniente añadir al hidrocarburo acetilénico o a la mezcla gaseosa citada anteriormente, una cantidad inferior a 5% en volumen, de preferencia

285203

16 FEB



-5-

comprendida entre 0,5% y 2% en volumen, de por lo menos un derivado oxigenado gaseoso del nitrógeno.

El procedimiento es térmicamente económico, manteniendo la exotermicidad de la reacción de fluoración, la temperatura de la masa catalítica en el intervalo de temperatura mencionado anteriormente.

5. Tal procedimiento presenta asimismo la ventaja de favorecer la aparición de la zona reaccional en la mayor parte de la masa catalítica y obtener rendimientos elevados y prácticamente constantes en olefinas fluoradas.
- 10.

Los ejemplos siguientes tienen por objeto permitir la fácil comprensión, el objeto de la presente invención y no deben considerarse en modo alguno limitativos del alcance de la misma.

15. EJEMPLO 1 -

Con ayuda de una solución obtenida disolviendo 150 g de nitrato mercuríco en 500 cm³ de agua acidificada con 20 cm³ de ácido nítrico humeante se impregnan 800 cm³ (1330 g) de bolas de 2-5 mm de alúmina calcinada, cuyas principales características son las siguientes:

20.

Volumen poroso total 17 cm³/100 g de alúmina
Superficie específica 0,1 m² g

25.

La masa impregnada se seca después a una temperatura de 100-110°C durante 36 h, luego se carga en un reactor tubular de acero inoxidable de 3 cm de diámetro y 140 cm de longitud y se trata con una corriente de ácido fluorhídrico gaseoso y de nitrógeno en cantidad equimolecular, a razón de 1 mole por hora de la referida mezcla a una temperatura próxima a 50°C

30.

255203

16 FEB.



-6-

durante 5 horas.

Se envía una mezcla gaseosa de ácido fluorhídrico y de acetileno al catalizador así preparado .

Los gases que salen del reactor se lavan para eliminar el ácido fluorhídrico residuario, luego se secan

5. y se condensan en una red o trampa enfriada por la mezcla acetona-nieve carbónica. El análisis cromatográfico del condensado da su composición. El cuadro siguiente resume los resultados de una serie de ensayos

efectuados sobre un mismo catalizador preparado como se ha descrito anteriormente.

10.

Mezcla reaccional (HF + C ₂ H ₂)		Duración de los ensayos en horas	Temperatura de reacción (°C)	Composición del condensado (en volumen %)		
Relación molar $\frac{\text{HF}}{\text{C}_2\text{H}_2}$	Velocidad espacial (V/V/h) (≈)			CH ₂ =CHF	C ₂ H ₂	CH ₃ -CHF ₂
2/2	110	15	67	60,2	39,5	0,3
2/2	110	53	66	61,9	37,7	0,4
2/2	110	74	64	59,9	42,5	0,6
3/2	150	88	62	60,8	38,5	0,7

285203

16 FEB



-7-

(*) Volumen de mezcla gaseosa por volumen de catalizador y por hora.

5. El catalizador después de 100 horas de funcionamiento discontinuo, suministra aún un grado de transformación del acetileno próximo a 60% y un rendimiento en fluoruro de vinilo de 98,5% molar.

EJEMPLO 2

10. Un catalizador parecido se prepara impregnando 800 cm^3 de la alúmina precedente por 250 cm^3 de una solución acuosa que contenga 75 g de nitrato mercurico y 10 cm^3 de NO_3H humeante. Después de secado y tratamiento con ácido fluorhídrico gaseoso a 50°C según el ejemplo 1, se alimenta el reactor tubular con una mezcla gaseosa equimolecular de acetileno y de ácido fluorhídrico con una velocidad espacial de 110 (V/V/h), la temperatura de reacción se sitúa en los alrededores de 60°C y el grado de transformación del acetileno en fluoruro de vinilo queda comprendido entre 55% y 60%. La proporción de los gases después de eliminación del HF no reaccionado, no excede de 0,5% en difluoroetano l,l.

EJEMPLO 3

25. Operando como en el ejemplo 1, se prepara un catalizador a base de nitrato mercurico depositado sobre alúmina calcinada porosa, por impregnación de 800 cm^3 de alúmina calcinada porosa, por medio de una solución que contenga 140 g de nitrato mercurico en 500 cm^3 de agua adicionada de 20 cm^3 de ácido nítrico humeante. Se seca y se trata con ácido fluorhídrico según el ejemplo 1.

30. Se envía sobre la masa catalítica así tra-

285203

16 FEB



-8-

- tada, a una temperatura de 65°C y a una velocidad espacial de 110 volúmenes de mezcla por volumen de catalizador y por hora, una mezcla gaseosa cuya composición volumétrica es la siguiente: $C_2H_2 = 48\%$, $HF = 50\%$, óxidos de nitrógeno 2%. Después de eliminación de la acidez residual, los gases se condensan y la composición volumétrica del condensado es la siguiente: $CH_2 + CHF = 66\%$ $C_2H_2 = 34\%$. La adición de vestigios de óxidos de nitrógeno ha permitido, pues, mejorar la selectividad y el rendimiento de la reacción.

N O T A

- 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 hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Francia con fecha 9 de marzo de 1.962, nº 890.499
- acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CATALIZADORES DE FLUORACION DE HIDROCARBUROS ACETILENICOS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.º - Procedimiento para la obtención de catalizadores de fluoración de hidrocarburos acetilénicos, y en particular de acetileno en presencia de un agente catalizador derivado del mercurio, carac-

285203



-9-

5. terizado porque se deposita sobre un soporte y que comprende la fase de hacer pasar una mezcla gaseosa de ácido fluorhídrico y de hidrocarburos acetilénicos en presencia del referido agente catalítico, a una temperatura comprendida entre 25°C y 150°C, de preferencia comprendida entre 40°C y 100°C, en el que el referido soporte consiste esencialmente en una alúmina calcinada porosa, de porosidad total comprendida/entre 5 y 50 cm³ por 100 g de alúmina y de superficie específica comprendida entre 0,01 y 1 m²/g.

10. 2ª- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador encierra proporciones comprendidas entre 1 y 40% en peso de un derivado de mercurio, más particularmente de 5 a 20% en peso, por 60 a 99% en peso de la expresada alúmina, más particularmente de 80 a 95% en peso.

15. 3ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque a la mezcla gaseosa de ácido fluorhídrico y de hidrocarburos acetilénicos, se añade una proporción relativamente reducida de por lo menos un derivado oxigenado gaseoso de nitrógeno.

20. 4ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª caracterizado porque previamente al paso de la citada mezcla gaseosa en presencia del agente catalítico, se hace pasar a través de un lecho del referido catalizador, una corriente de ácido fluorhídrico gaseoso anhidro eventualmente diluída de un gas que no reacciona con ninguno de los constituyentes presentes.

25. 5ª - Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque la proporción de la adi-

30.

285203



-10-

5. ción eventual a la mezcla gaseosa de ácido fluorhídrico y de hidrocarburos acetilénicos de por lo menos un derivado oxigenado gaseoso de nitrógeno es inferior a 5% en volumen, de preferencia comprendida entre 0,5 y 2% en volumen.

10. 6ª - Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque la expresada corriente de ácido fluorhídrico gaseoso anhidro se pasa a temperaturas superiores a 20°C y por lo general comprendidas entre 40°C y 100°C.

7ª - Procedimiento para la obtención de catalizadores de fluoración de hidrocarburos acetilénicos, tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

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

Madrid, 16 FEB. 1963

PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINTE-GOBAIN,

J. GONZÁLEZ ACEBO Y MODESTO