



286095

PATENTE DE INVENCION

PC 573.

286095

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de fluoración de hidrocarburos
acetilénicos".

==.==.==.==.==

Solicitante: PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINT-GOBAIN, entidad
francesa, residente en 16, Avenue Matignon, PARIS,
8é, Francia.

==.==.==.==.==

La presente invención que resulta de las
investigaciones de Messieurs Roland PETIT, Claude
KAZIZ y Georges WETROFF, se refiere a un procedimien
to de fluoración de hidrocarburos acetilénicos, en
5. particular de acetilenos, en fase gaseosa.

286095 15 MAR 1965



- 2 -

- Ya se conoce el preparar fluoruro de vinilo mediante reacción del ácido fluorhídrico con el acetileno, en fase gaseosa, en presencia de un catalizador que puede ser un fluoruro metálico, en particular fluoruro de aluminio, una alúmina activada o natural, o una mezcla de estos dos constituyentes. Estos catalizadores se obtienen, ya sea por impregnación de alúmina por medio de una solución de fluoruro metálico, o ya sea por pastilla
5. je de polvos de alúmina y de fluoruro metálico en presencia de un aglutinante tal como el grafito o el aceite de maíz hidrogenado. Tales catalizadores dan lugar a mezclas que contienen, además del acetileno no transformado, cantidades equimoleculares de fluoruro de vinilo y de difluoretano 1,1. El empleo de un catalizador esencialmente constituido por fluoruro de aluminio conduce, igualmente, a reducidos rendimientos en fluoruro de vinilo; presenta además el gran inconveniente de localizar la actividad del catalizador en un volumen muy reducido del lecho catalítico y de crear así una gradua
10. ción de temperatura muy elevada en el reactor.

- Otro procedimiento de fluoración consiste en hacer reaccionar el acetileno y el ácido fluorhídrico según el procedimiento anteriormente descrito y luego reciclar en el mismo reactor el difluoretano 1,1 - pre
25. viamente separado de los gases que salen de dicho reactor - y una cantidad calculada de acetileno, sin modificar la alimentación inicial en acetileno y en ácido fluorhídrico gaseoso. Este método, aun cuando permite aumentar la proporción de transformación del acetileno en fluoruro de vinilo, necesita un gran número de ope-
- 30.

2860955 MAR



- 3 -

raciones para separar y reciclar el difluoretano, en particular la manipulación de grandes volúmenes de gas y regulaciones delicadas.

- La presente invención tiene por objeto remediar estos inconvenientes aumentando de un modo muy notable la selectividad de la reacción de fluoración de los hidrocarburos acetilénicos y el rendimiento en olefina fluorada; ofrece igualmente la ventaja de efectuar una utilización más racional de los medios utilizados, lo cual tiene por resultado poner de manifiesto de un modo considerable, la zona reaccional en el lecho del catalizador, disminuir la graduación de temperatura favoreciendo la transmisión de calor en el citado lecho de catalizador y evitar así todo sistema de reciclado.
- Según el procedimiento de fluoración, en fase gaseosa, de hidrocarburos acetilénicos, más particularmente de acetileno, objeto de la presente invención, se pone en contacto de una masa catalítica, entre 200°C y 400°C, de preferencia entre 240°C y 350°C, una mezcla de ácido fluorhídrico y de hidrocarburo acetilénico en proporciones correspondientes a una relación molar ácida fluorhídrico/hidrocarburo acetilénico, de preferencia igual o ligeramente superior a la unidad; la expresada masa catalítica consiste esencialmente en una mezcla íntima que encierra, por una parte de 50% a 95% en volumen, de preferencia 65% a 90% de un diluyente esencialmente constituido por alúmina calcinada porosa prácticamente inerte y, por otra parte, 50% a 5% en volumen, de preferencia 35% a 10% de un agente catalítico.
- La expresada alúmina calcinada posee más espe-



cialmente las propiedades particulares siguientes:

- Volumen poroso total comprendido entre 5 y 50 cm³ por 100 g de alúmina;
- Superficie específica comprendida entre 0,01 m²/g y 1 m²/g.

5.

La conductividad térmica de la expresada mezcla es suficiente para asegurar la evacuación del calor desprendido por la reacción de fluoración.

10.

El agente catalítico, según el invento, es de preferencia fluoruro de aluminio preparado por fluoración de un derivado de aluminio tomado en estado sólido tal como alúmina activada, el nitrato, de preferencia un derivado anhidro del aluminio, tal como un halogenuro, más especialmente, el cloruro de aluminio. Esta preparación puede efectuarse según cualquier método conocido en sí, por ejemplo, haciendo reaccionar el ácido fluorhídrico y/o fluor gaseoso, eventualmente diluido de un gas inerte en las condiciones operatorias - tal como nitrógeno - con el citado derivado del aluminio, a una temperatura inferior a la que corresponde a la estabilidad del cuerpo de partida, durante el periodo de duración necesario para la transformación del expresado derivado en fluoruro de aluminio.

15.

20.

25.

30.

En una variante de preparación de la masa catalítica, según el invento, se mezclan previamente fragmentos del compuesto de aluminio a fluorar y alúmina calcinada porosa, que se trata después en el reactor utilizado para la reacción de fluoración, por una corriente de ácido fluorhídrico y/o de fluor gaseoso hasta la transformación in situ del compuesto de aluminio

286095

15 MAR



- 5 -

en fluoro, y se procede entonces a la reacción de fluoración.

5. La granulometría de los dos constituyentes de la masa catalítica, a saber el agente catalítico y el diluyente, se elige de modo que se obtenga, por una parte, una conductividad óptima de la expresada masa, y por otra parte, una resistencia conveniente al desgase por el roce.

10. El ejemplo que viene a continuación solo tiene por objeto hacer comprender con más facilidad los objetos de la presente invención y, por tanto, no debe considerarse como limitativo.

EJEMPLO

15. Dos volúmenes en cloruro de aluminio anhidro en trozos de 2 a 10 mm de grosor se mezclan íntimamente con 5 volúmenes de bolas de alúmina calcinada porosa de 2 a 5 mm de diámetro, cuyas principales características son las siguientes:

- 20.
- Volumen poroso total ... $12 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ de alúmina
 - Superficie específica .. $0,05 \text{ m}^2/\text{g}$
 - Cristales de alúmina ... de dimensiones muy homogéneas comprendidas entre $5 \text{ y } 15 \mu$

25. Un reactor tubular de acero inoxidable, de 3 cm de diámetro exterior y de 1,50 m de longitud, se carga con 800 cm^3 de la mezcla preparada como se ha expresado anteriormente. Esta mezcla se trata entonces con una corriente gaseosa que encierra una mezcla equimolar de nitrógeno y de ácido fluorhídrico, a razón de 2 moles/h alrededor de la expresada mezcla, a una temperatura que no ex-

30.

286095 15



- 6 -

cede de 100°C durante 10 a 12 h. La reacción de fluoración se obtiene elevando progresivamente la temperatura hasta 300°C; la mezcla así tratada constituye la masa catalítica a emplear.

5. La reacción de fluoración del acetileno se efectúa poniendo las paredes del reactor a 280° por medio de un horno eléctrico, y haciendo pasar, a la presión atmosférica, la mezcla de acetileno y de ácido fluorhídrico gaseoso, en proporciones equimolares alrededor, de modo que se obtenga una velocidad espacial próxima a 110 volúmenes gaseosos/volumen catalizador/hora.
10. En estas condiciones, la temperatura de la zona reaccional, que es inferior a 300°C, es prácticamente uniforme y el análisis de los gases salientes, después de eliminación del ácido no reaccionado, indica una proporción de transformación de 80% de acetileno en derivados fluorados orgánicos que contienen 78% molar de fluoruro de vinilo por 22% molar de difluoroetano 1,1. Estos valores se mantienen durante más de 200 horas de funcionamiento discontinuo de la masa catalítica.
- 15.
- 20.

25. A título comparativo, y para demostrar mejor el interés del procedimiento, objeto de la presente in ven ción, el cuadro que viene a continuación expresa los diferentes ensayos efectuados por la Sociedad solicitan te, por una parte, según su procedimiento y por otra parte, según los procedimientos conocidos.

28605 MAR 1955
- 7 -



Catalizadores		A		B		C		D		E	
		Parámetros									
	Relación molar HF/C ₂ H ₂	1,6-1,8		2		2	1	1		2	1
5.	Velocidad espacial de los reactivos (V/V/h)	73-77		85		85	110	110		85	110
	Temperatura de las paredes del reactor tubular (°C)	270	300	260	300	240	240	240		240	280
10	Temperatura de la zona caliente (°C)	305	320	325	340	320	340	300		290	300
	Altura de la zona reaccional (cm)	5	5	5	6	3	4	40		35	50-55
	Duración del ensayo (h)	40	75	40	80	85	150	110		60	150
15.	Proporción de transformación de C ₂ H ₂ (% en volumen)	82	40	90	50	95	80	67		85	80
	Rendimiento en fluoruro de vinilo (% en volumen)	54	60	30	55	30	52	60		40	78
20.	Rendimiento en difluoroetano 1,1 (% en volumen)	46	40	70	45	70	48	40		60	22

En el cuadro que precede:

A : AlF₃ (81% en peso) hecho pasta con un aglutinante constituido por alúmina activada (15 % en peso) y por grafito (4% en peso)

25.



- B : Alumina activada
C : AlF_3 en trozos
D : AlF_3 diluido por carbón activo
E : AlF_3 diluido por alumina calcinada porosa según el invento

5.

V/V/h : volumen gaseoso por volumen de catalizador y por hora.

Los catalizadores A, C, D y E se preparan por reacción de una corriente de ácido fluorhídrico gaseoso, diluido o no por nitrógeno, con alúmina activada o con cloro de aluminio anhidro. En todos los casos, la fluoración se ha terminado a 300°C.

Resultados de ensayos complementarios, efectuados sobre los catalizadores antedichos y que no figuran en el cuadro precedente, hacen aparecer una disminución progresiva del grado de transformación del acetileno en relación con el tiempo; así pues a 300°C, esta proporción de transformación se estabiliza alrededor de 35% en volumen después de 80 h de ensayos para el catalizador A y hacia 42% en volumen después de 100 h de ensayos para el catalizador B. Por el contrario, estas proporciones de transformación son esencialmente constantes en el tiempo para los catalizadores C, D y E.

La composición catalítica D no es conveniente, porque favorece la formación de cantidades importantes de alquitranes en la superficie del carbón activo; por el contrario, esta formación de alquitrán es negligible con la masa catalítica E, que encierra alúmina calcinada porosa como diluyente.

30.

NOTA

15 MAR

286095



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 20 de marzo de 1.962, nº FV.891.627, acogándose 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 DE FLUORACION DE HIDROCARBUROS ACETILENICOS" caracterizándose por lo siguiente:

5.

10.

15.

20.

25.

30.

1ª.- Procedimiento de fluoración de hidrocarburos acetilénicos, en fase gaseosa, más particularmente acetileno, mediante la puesta en contacto de una masa catalítica, entre 200º y 400ºC, de preferencia entre 240º y 350ºC de una mezcla de ácido fluorhídrico y de hidrocarburo acetilénico en proporciones correspondientes a una relación molar ácido fluorhídrico/hidrocarburo acetilénico de preferencia igual o ligeramente superior a la unidad, caracterizado porque la referida masa catalítica consiste esencialmente en una mezcla íntima, por una parte de una alúmina calcinada porosa prácticamente inerte que desempeña el papel de diluyente, y por otra parte, de un agente catalítico.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el expresado agente catalí-

286095^{15M}



- 10 -

tico es, preferentemente, fluoruro de aluminio obtenido por fluoración por medio de ácido fluorhídrico y/o de fluor gaseoso eventualmente diluido de un gas inerte, de un derivado del aluminio tomado en estado sólido, tal como la alúmina activada, el nitrato de preferencia un derivado anhidro de la alúmina tal como un halogenuro, más especialmente el cloruro de aluminio.

5. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la referida masa catalítica consiste esencialmente en una mezcla íntima que encierra, por una parte, 5 a 50% en volumen, de preferencia 10 a 35 % de un agente catalítico y por otra parte, 95 a 50% en volumen de preferencia 90 % a 65 % de alúmina calcinada porosa que desempeña el papel de diluyente que posee un volumen poroso total comprendido entre 5 y 50 cm³ por 100 g de alúmina y una superficie específica comprendida entre 0,01 m²/g y 1 m²/g.

15. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque la mencionada masa catalítica se obtiene, in situ, mezclando previamente fragmentos del compuesto de aluminio a fluorar y de alúmina calcinada porosa y tratando después la expresada mezcla con una corriente de ácido fluorhídrico y/o de fluor gaseoso hasta la transformación del compuesto de aluminio en fluoruro, a una temperatura inferior a la correspondiente a la estabilidad del cuerpo de partida.

20. 5ª.- "Procedimiento de fluoración de hidrocarburos acetilénicos"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

34.00, 18

286095



- 10 -

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

Madrid, 15 MAR. 1963

PRODUITS CHIMIQUES
PECHINEY-SAINTE-GOBAIN.-
J. GOMEZ ACEBO Y MODEI