

Case B.52



372331

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C.107</u>
SUBCLASE <u>2</u>

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO CON SU DISPOSITIVO PARA LA FLUORURACION EN FASE GASEOSA DE HIDROCARBUROS" a favor de la firma italiana MONTECAPINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Este invento se refiere a nuevos catalizadores para la fluoruración en fase gaseosa de hidrocarburos halogenados y para la clorofluoruración de etileno. Estos catalizadores se caracterizan por favorecer la formación
5. de mayores cantidades de compuestos simétricos o de compuestos con un grado de simetría relativamente más alto que el de los compuestos obtenidos por medio de los catalizadores conocidos. El grado de simetría se refiere aquí a la distribución de los átomos de flúor y se entiende también
10. que un compuesto no propiamente simétrico, como el  $CF_2Cl-CFCl_2$ , tiene un grado de simetría mayor que el isómero  $CF_3-CCl_3$ .

Se sabe que muchos compuestos metálicos manifiestan acción catalítica en la fluoruración con HF en

2  
372331



fase gaseosa de hidrocarburos halogenados. En particular, se citan como ejemplos en la patente inglesa nº 428.361 los haluros de Fe, Ni, Co, Mn, Cd, Zn y Hg y muchos otros, lo mismo que algunas combinaciones de ellos.

5. En la patente francesa 1 380 938 se da por conocida la actividad catalítica de los haluros de Al, Fe, Cr, Mn, Ni y muchos otros metales, en la reacción citada antes.

10. Sin embargo, no parece ser conocida la composición catalítica particular objeto de este invento, la cual se distingue de otras composiciones conocidas, entre otras cosas, por el hecho catalítico selectivo mencionado antes.

15. El catalizador preparado según este invento está constituido por fluoruro de aluminio que contiene cantidades secundarias de compuestos de manganeso y cromo y preferentemente también de níquel, los cuales se han distribuido con uniformidad sobre los gránulos de fluoruro de aluminio, por ejemplo tratando el propio fluoruro con solución salina de los metales reseñados antes.
- 20.

- Las cantidades de los compuestos de manganeso, de cromo y de níquel introducidas en la composición catalítica a base de fluoruro de aluminio deben ser tales que encajan dentro de los límites siguientes:
25. - de 0,05 % a 5 % en peso, respecto al total, de manganeso.  
- de 0,1% a 5% en peso, respecto al total, de cromo,  
- y hasta el 5% de níquel.

En lugar de fluoruro de aluminio, se puede

372331



utilizar también en la preparación del catalizador la alúmina, que en un tratamiento sucesivo de fluoruración de la composición catalítica con HF gaseoso se convierte en gran parte en fluoruro. Empleando la alúmina para la

5. preparación del catalizador, deberán usarse cantidades de compuestos de manganeso, de cromo y de níquel en mayores proporciones, es decir, hacia los porcentajes más altos que se han indicado antes.

10. El manganeso, el cromo y el níquel se introducen en la composición catalítica a base de fluoruro de aluminio preferentemente en forma de soluciones de sus sales o compuestos, como por ejemplo nitratos y cloruros, que son absorbidos por el fluoruro de aluminio o por la alúmina de partida. La composición así obtenida
15. se seca luego en estufa a unos 150°C.

20. En la preparación del catalizador se emplean preferentemente compuestos de manganeso, de cromo y de níquel en forma de haluros u otros compuestos (en particular, nitratos), los cuales, después de los tratamientos de activación y fluoruración de la composición catalítica, se hallan, a lo menos en parte, presentes en forma de haluros (en particular, fluoruros) o de óxidos u oxihaluros.

25. La composición a base de fluoruro de aluminio o de alúmina fluorurada, después de haberle añadido los compuestos metálicos citados antes, se somete a un tratamiento de activación y, consecutivamente, de fluoruración. La activación se efectúa calentando el producto en una corriente de aire o de nitrógeno por un período de 4 a  $\frac{1}{2}$  horas, a temperaturas comprendidas entre
- 30 300 y 550°C.

372331



- Para el catalizador preparado a partir de alúmina se necesitan temperaturas relativamente mayores que en el caso del fluoruro de aluminio. La fluoruración se efectúa calentando el producto activado en una corriente de HF gaseoso, oportunamente diluido con aire o nitrógeno u otro gas inerte, a temperatura comprendida entre 200 y 500° C.

La dilución del HF tiene por finalidad principal controlar más fácilmente la temperatura de reacción y evitar sobrecalentamientos locales.

10. El catalizador así obtenido, en forma granular fina, se presta particularmente para usarlo en los reactores de lecho fluido.

La preparación del catalizador se ilustra ahora a continuación con más detalles en los Ejemplos 1 y 2 que siguen. En el primer ejemplo la preparación parte de alúmina, mientras en el segundo parte del fluoruro de aluminio. El uso del catalizador según este invento ha demostrado ser particularmente útil en las reacciones siguientes:

20. a) Fluoruración en fase gaseosa, con HF, de etanos halogenados que contienen a lo menos un átomo de cloro, a temperatura comprendida entre 330 y 500°C para obtener etanos fluorurados o clorofluorurados con rendimientos elevados en compuestos de alto grado de simetría respecto a los átomos de flúor. En particular, fluoruración de  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}_2$ , en la que se obtienen grandes rendimientos de producto simétrico  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2\text{Cl}$  y reducida isomerización del producto de partida a  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$ .

25. b) Clorofluoruración del etileno en fase gaseosa con mezcla de  $\text{Cl}_2 + \text{HF}$  en presencia de hidrocarburos haloge-
- 30.

372331



nados de reciclización, a temperatura comprendida entre 330° y 500°C, para obtener predominantemente  $C_2F_4Cl_2$  y  $C_2F_3Cl_3$  con altos porcentajes de isómeros de elevado grado de simetría, o sea  $CF_2Cl-CF_2Cl$  y  $CF_2Cl-CFCl_2$ .

5. c) Reacción de desproporcionamiento del  $CF_2Cl-CFCl_2$  en fase gaseosa, a temperatura comprendida entre 330° y 500° C, con formación de grandes cantidades del compuesto simétrico  $CF_2Cl-CF_2Cl$  y pequeñísimas cantidades de isómero  $CF_3-CCl_3$ .

10. Debe tenerse en cuenta que por encima del límite de 500° C indicado la selectividad del catalizador para promover la formación de producto simétrico decrece a medida que aumenta la temperatura.

15. El empleo del catalizador según este invento en las reacciones que se han expuesto antes se ilustra en los Ejemplos 3 a 10, los cuales, por otra parte, no deben entenderse en absoluto como limitativos del uso del catalizador en cuestión.

EJEMPLO 1

20. Preparación del catalizador a partir de alumina

Se mezclan 351 g de una solución al 50% de  $Mn(NO_3)_2$  con 106,8 g de  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , 67,5 g de  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$  y un poco de agua a la temperatura ambiente y la solución así obtenida se diluye hasta un volumen de 370 cc,

25. lo que corresponde al volumen total de los poros de la alúmina que se ha de impregnar. Luego se vierte despacio esta solución sobre 1000 g de alúmina Ketjen de grado A<sup>(1)</sup>

(1) Características físicas y químicas de la alúmina empleada:

372331



Alúmina Ketjen de grado A: en forma esferoidal

extensión superficial 280 m<sup>2</sup>/g  
 volumen de los poros 0,45 cc/g  
 peso específico aparente 0,92 g/cc

5. Composición media:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97,46 %
Na <sub>2</sub> O	0,06 %
SiO <sub>2</sub>	1,80 %
SO <sub>4</sub>	0,66 %
Fe	0,015 %

10. Pérdida de peso después de calcinación a 450°C por 4 horas = 20%.

La distribución granulométrica de la alúmina de partida, determinada por medio de tamices de la serie Tyler, fue:

15.

Mallas:	80	100	150	200	270	325	mas de 325
%	0,61	3,67	17,59	18,71	20,22	16,24	22,92

mantenida en agitación lenta y continua, tanto durante la impregnación como durante las dos horas siguientes.

20. Se deja luego reposar la solución por 4 horas y se la seca en una estufa a 150°C por 12 horas. Se vierte la alúmina impregnada en un reactor de Inconel de 5 cm de diámetro, en el cual, con velocidad de fluidificación de unos 9 cm/segundo, se efectúa con aire la activación

25. y luego con ácido fluorhídrico la fluoruración, según las modalidades siguientes:

Activación: Se calienta la masa en corriente de aire, por 4 horas, de 25°C a 500°C, se la mantiene a 500°C por 30 minutos y

30. luego se la enfría, todavía en corrien-

372331



te de aire, de 500°C a 200°C en dos horas.

Fluoruración: Se calienta la masa en corriente de aire hasta 250°C y a esta temperatura se introduce por 9 horas una mezcla de aire y HF. La cantidad total de HF es de 1450 g. A continuación se calienta la masa de 250 a 420°C, todavía en corriente de aire, y se la fluorura luego a 420°C por 4½ horas con una mezcla de aire y HF. La cantidad de HF introducida en el reactor asciende a 600 g.

5.

10.

Por último, se enfría la masa de 420°C a 200°C en corriente de aire solo.

15.

EJEMPLO 2

Preparación del catalizador a partir de AlF<sub>3</sub>

Para esta prueba el catalizador se prepara vertiendo la solución de elementos activos sobre fluoruro de aluminio que tiene las características físicas y químicas siguientes:

20.

- presenta un contenido de fluoruro del 64,2 %
- contiene los elementos siguientes, determinados por espectrógrafo de emisión:

	Be	Ca	Cr	Cu	Ga	Fe	Mg
25.	0,0014%	0,032%	0,005%	0,00019%	0,0087%	0,018%	0,0096%
	Mn	Mo	Ni	Si	Na	Pb	
	0,0005%	0,0048%	0,005%	0,060%	0,021%	0,001%	

30.

- en el análisis con los rayos X, resulta constituido por gamma-AlF<sub>3</sub> con presencia de beta-AlF<sub>3</sub>
- muestra la distribución granulométrica siguiente,

372331



determinada con tamices de la serie Tyler:

Mallas:	120	140	170	200	230	270	325 mas de	325
%	5,2	14,9	13,4	16,2	18,8	12,8	12,8	5,8

Sobre 500 g de este fluoruro de aluminio se

5. vierte con agitación lenta y continua la solución de los elementos activos; esta solución se prepara disolviendo 42,6 g de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 26,9 g de  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 68,5 g de una solución al 50 % de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  en la cantidad mínima de agua calentada a  $80^\circ\text{C}$  y diluyendo la solución hasta
10. un volumen de 80 cc, lo que corresponde al volumen total de los poros del fluoruro de aluminio que se ha de impregnar. Luego se deja reposar la solución por 4 horas y se la seca por 12 horas a  $150^\circ\text{C}$ .

En un reactor de Inconel de 5 cc de diámetro

15. se efectúa, a la velocidad de fluidificación de unos 9 cm/segundo, la activación con aire y luego la fluoruración con ácido clorhídrico, según las modalidades siguientes:

20. **Activación:** Se calienta la masa hasta  $300^\circ\text{C}$  en corriente de  $\text{N}_2$ , se la mantiene a esta temperatura por una hora y finalmente se la enfría de  $300^\circ\text{C}$  a  $200^\circ\text{C}$  en 30 minutos, todavía en corriente de  $\text{N}_2$ .

25. **Fluoruración:** Se calienta la masa hasta  $420^\circ\text{C}$  en corriente de  $\text{N}_2$ , por un período de 90 minutos. Luego se hace pasar sobre la masa, por un período de 90 minutos, una corriente de  $\text{N}_2 + \text{HF}$  (en total, 90 g de HF) a  $420^\circ\text{C}$ . Por último, se la enfría de 420 a  $200^\circ\text{C}$
30. en 60 minutos en una corriente de nitró-

372331



geno.

EJEMPLO 3

Fluoruración en fase gaseosa del  $CF_2Cl-CFCl_2$

5. La reacción de fluoruración se efectúa en un reactor de níquel que contiene el catalizador a base de fluoruro de aluminio con cantidades variables de manganeso, cromo y níquel con reacción equimolar de los reactivos HF y  $CF_2Cl-CFCl_2$ .

10. Los productos de la reacción se lavan con agua y sosa caustica y luego se condensan. La composición de la mezcla se determina por cromatografía y, por lo que atañe a los isómeros, por medio de los espectros de absorción de rayos infrarrojos. En la tabla 1 se registran los resultados al cabo de 5 horas de marcha de las pruebas efectuadas tanto con el catalizador de este invento como con otros catalizadores diferentes, para poner de manifiesto los resultados característicos que se logran.

EJEMPLO 4

20. Clorofluoruración del etileno

25. Se efectuaron pruebas continuas de clorofluoruración del etileno en fase gaseosa, en presencia tanto de catalizadores según el invento como de otros catalizadores diferentes, para fines de comparación. Los resultados al cabo de unas 25 horas de actuación aparecen en la tabla 2.

30. Estas pruebas se efectuaron en un reactor de níquel que contenía el catalizador a base del fluoruro de aluminio con cantidades variables de manganeso, níquel y cromo, y alimentando los reactivos  $C_2H_4$ ,  $Cl_2$  y HF junto

372331



- con productos de reciclización (es decir, hidrocarburos clorofluorados) cuya composición se expone en la tabla 3. El producto de la reacción se sometió a destilación y la fracción de cola se reciclizó al reactor. La fracción de cabeza resultó compuesta de una mezcla de  $C_2F_5Cl$ ,  $C_2F_4Cl_2$  y  $C_2F_3Cl_3$ . La composición y la relación entre los diversos isómeros se exponen en la tabla 2.

EJEMPLO 5

Reacción de desproporcionamiento e isomerización del

10.  $CF_2Cl-CFCl_2$

- Por un reactor de vidrio que contenía el catalizador se hizo pasar  $CF_2Cl-CFCl_2$  en estado gaseoso, en las condiciones de trabajo que muestra la figura 4. Los productos de la reacción, al cabo de 5 horas de marcha, se enviaron directamente a <sup>un</sup> cromatógrafo, para determinar su composición. De los resultados que aparecen en la tabla 4 se desprende cuan eficaz es la presencia contemporánea de manganeso, cromo y níquel en el fluoruro de aluminio para favorecer la reacción de desproporcionamiento del  $CF_3Cl-CFCl_2$ , con formación de productos simétricos, y para reducir la reacción de isomerización a  $CCl_3-CF_3$ .

EJEMPLO 6

25. Por un reactor de níquel que contenía alúmina fluorurada impregnada con 0,8 % de manganeso, 1% de cromo y 2% de níquel se hizo pasar una corriente de  $CF_2Cl-CFCl_2$  a temperatura de 450°C. Después de unas 100 horas de actuación, se disminuyó la temperatura de la prueba hasta 400°C y se determinó la composición de los gases que salían del reactor. La tabla 5 muestra todas las condiciones de reacción de esta prueba y los productos obtenidos.

372331



EJEMPLOS 7 y 8

5. Con el mismo catalizador que se utilizó en el ejemplo anterior se efectuaron dos pruebas de fluoruración en fase gaseosa sobre  $CF_2Cl-CFCl_2$ , en el mismo equipo utilizado en el Ejemplo 3. La tabla 5 muestra las condiciones de reacción y los productos obtenidos en esta prueba.

EJEMPLO 9

10. Se efectuó con etileno una prueba de cloro-fluoruración continua en fase gaseosa, en presencia de un catalizador constituido por alúmina fluorurada que estaba impregnada de nitratos de manganeso, de cromo y de níquel. La reacción se llevó a cabo en un reactor de Inconel provisto de camisa termométrica AISI 316, con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 4. La prueba se realizó por
15. unas 210 horas a 400°C y luego por 300 horas más a 450°C.

La Tabla 6 muestra las condiciones utilizadas y los productos obtenidos. La Tabla 7 indica la composición del reciclizado durante las extracciones.

EJEMPLO 10

20. Se impregnaron con una solución constituida por 64 g de  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  y 129,8 g de  $CrO_3$ , 2,164 g de alúmina fluorurada, que luego se secaron a 100°C en un lecho fluido. A continuación se mantuvo la masa por 12 horas en una estufa a 150°C:
25. Se cargó en un reactor de níquel la alúmina fluorurada así impregnada y se la calentó hasta 300°C en una corriente de  $N_2$  por 2 horas. Después se elevó la temperatura hasta 450°C y se alimentó por 2 horas una mezcla de aire y 40 % de HF.
30. A continuación se elevó la temperatura hasta



500°C y se pasó por el reactor durante 14 horas una corriente de  $CF_2Cl-CFCl_2$ . Transcurrido este tiempo, se redujo la temperatura hasta 400°C y se determinó la composición de los gases que salían del reactor.

5. La tabla 8 muestra las condiciones de reacción y los productos obtenidos de esta extracción.

Después de otro tratamiento a 500°C por 26 horas más, la conversión del  $CF_2Cl-CFCl_2$  a 400°C no había variado.

De todo esto se desprende con plena evidencia lo buena que es la estabilidad del catalizador aún a 500°C. El catalizador utilizado a las temperaturas que se han indicado antes apareció de color gris.

TABLA 1

Prueba nº	1	2	3	4	5	6
Catalizador	$AlF_3$	$AlF_3$	$AlF_3$	$AlF_3$	$AlF_3$	$AlF_3$
Ni %	0	2	2	0	2	2
Cr %	0	0	1	0	1	1
Mn %	0	0	0	0,5	1	2
Temperatura de reacción en °C	400°C	400	400	400	400°C	400
Tiempo de contacto en segundos	3"	3"	3"	3"	3"	3"
Conversión de HF	83	86	79	50,8	42	31
Conversión de $CF_2Cl-CFCl_2$	96	94	83	55	50,5	31,8
Rendimientos netos % (+)						
en $CF_3CF_2Cl$	16	31	18	5,5	3,4	0,1
en $CF_3CFCl_2$	48	26	20	41	9,5	2
en $CF_2Cl-CF_2Cl$	8,5	16	46	39,5	77,5	88,5
en $CF_3CCl_3$	23	16	7,7	6	1	0,1

372331



(+) La diferencia hasta 100 % está constituida en la mayor parte por  $C_2F_2Cl_4$  (mezcla de isómeros)

TABLA 2

5.	Prueba Nº	1	2	3
	Catalizador:			
	Ni %	0	2	2
	Cr %	0	0	1
	Mn %	0	0	2
10.	Temperatura de reacción en °C	400	400	400
	Tiempo de contacto, en segundos	1,7	1,5	3"
	$C_1/HF/C_2H_4$	6.1/4.6/1	5/4.4/1	5.3/5.3/1
15.	Reciclizado/ $C_2H_4$	10/1	10/1	10/1
	Conversión de HF, %	86,3	88	61,6
	Rendimientos netos:			
	en $C_2F_5Cl$ %	2,4	1,8	vestigios
	en $C_2F_4Cl_2$ %	80	74,1	19
20.	en $C_2F_3Cl_3$ %	16,4	23,9	81
	Selectividad			
	$CF_2Cl-CF_2Cl$ %	11	24	77
	$C_2F_4Cl_2$			
25.	$CF_2Cl-CFCl_2$ %	56	45	97
	$C_2F_3Cl_3$			



TABLA 3

Prueba Nº	1	2	3
Composición del reciclizado, en % de peso			
5. $C_2F_4Cl_2$	0,5	0,5	vestigios
$CF_3-CCl$	11,4	17	1
$CF_2Cl-CFCl_2$	13,4	14	31,3
$C_2FCl_3$	0,7	1,4	0,7
$C_2HCl_3$	1,5	0,8	1,6
10. $C_2F_2Cl_4$ ( <sup>+</sup> )	22,4	23,6	27,4
$C_2Cl_4$	43,5	31,2	30
$C_2FCl_5$	5,4	7,5	6,9
$C_2Cl_6$	1,3	3,3	1,2

(<sup>+</sup>) En la prueba 3, el  $C_2F_2Cl_4$  está formado por 75% de

15. isómero simétrico

TABLA 4

Prueba nº	1	2	3	4	5	6	7
Catalizador:							
Ni %	-	2	-	-	2	2	-
Cr %	-	-	2	-	1	1	-
Mn %	-	-	-	0,5	1	2	0,8
Temperatura de reacción °C	400	400	400	400	400	400	400
Tiempo de contacto (segundos)	3	3	3	3	3	3	1,5
Conversión	99%	97%	99%	91%	67%	37%	31,5%



Tabla 4 (continuación)

Prueba nº	1	2	3	4	5	6	7
Rendimiento neto:							
en $C_2F_5Cl$	4,6%	14,8%	12,7%	4%	3,6%	3,2%	0,6%
en $C_2F_4Cl_2$ (+)	23,7%	13,9%	17%	31%	41%	45%	37,4%
en $CF_3CCl_3$	32,9%	27,9%	28%	21%	7%	0,1%	14,5%
en $C_2F_2Cl_4$	32,8%	43,9%	42,3%	39 %	49%	51%	43,5%

(+) En las pruebas 5 y 6, el  $C_2F_4Cl_2$  consta prevalentemente de isómero  $CF_2Cl-CF_2Cl$ . En la prueba 7, el  $C_2F_4Cl_2$  consta en el 33 % de isómero  $CF_2Cl-CF_2Cl$ .

TABLA 5

Ejemplo	desproporcio- namiento	fluoruración	fluoruración
15. Catalizador:			
Ni %	2	2	2
Cr %	1	1	1
Mn %	0,8	0,8	0,8
20. Temperatura de reacción en °C	400	450	400
Tiempo de con- tacto en segun- dos	3	3	3
HF/ $C_2F_3Cl_3$	-	1	1
25. Conversión de HF	-	35	24,2
Conversión de $CF_2ClCFCl_2$	41,5	37,4	24,8
Rendimiento neto en			
$CF_3CF_2Cl$	0,6%	0,8%	0,2%
30. $CF_3CFCl_2$	16,3%	5,4%	3,2%

= 16 =  
372331



Tabla 5 (continuación)

Ejemplo	desproporcio- namiento	fluoruración	fluoruración
$CF_2Cl$ $CF_2Cl$	30,5%	85%	89%
$CF_3CCl_3$	9 %	vestigios	vestigios
$C_2F_2Cl_4$	40,2 %	8,4%	7,2 %

5.

TABLA 6

Extracción, a las horas	110	210	251	466
Catalizador:				
Ni	2	2	2	2
Cr	1	1	1	1
Mn	0,8	0,8	0,8	0,8
Temperatura de reacción en °C	400	400	450	450
Tiempo de contacto (segundos)	3	3	3	3
$Cl_2/HF/C_2H_4$	5.2/4.9/1	5.2/7/1	5.3/5.2/1	5.3/4.95/1
Reciclización/ $C_2H_4$	10/1	10/1	10/1	10/1
Conversión de HF	63	43	66	64
Rendimiento neto en:				
$C_2F_5Cl$	0,1%	0,2%	0,2%	0,1%
$C_2F_4Cl_2$	3,1%	5 %	33,5%	20,8 %
$C_2F_3Cl_3$	96,4%	94,7%	65,5%	78,4%
Selectividad:				
$CF_2Cl$ $CF_2Cl$ . 100	82	83	58	63
$C_2F_4Cl_2$				
$CF_2Cl-CFCl_2$ . 100	99,15	99,4	95,7	95,3
$C_2F_3Cl_3$				

372331



TABLA 7

	Extracción, a las horas	110	210	251	466
5.	Composición del reciclizado (% en peso):				
	$C_2F_4Cl_2$	0,1	0,1	0,2	0,1
	$CF_3CCl_3$	0,4	0,4	2,3	2,1
	$CF_2Cl-CFCl_2$	55,8	55,6	51,7	43,5
	$C_2FCl_3$	vestigios	vestigios	0,5	1,0
10.	$C_2HCl_3$	vestigios	vestigios	vestigios	vestigios
	$C_2F_2Cl_4$	32,4	35,0	28,5	29,2 <sup>(+)</sup>
	$C_2Cl_4$	2,2	2,4	10,6	16,4
	$C_2FCl_5$	6,7	5,9	5,2	5,4
	$C_2Cl_6$	0,4	0,6	1,0	2,3

15. <sup>(+)</sup> El  $C_2F_2Cl_4$  está constituido en el 72,4 % por el isómero simétrico

TABLA 8

Reacción de desproporcionamiento del  $CF_2Cl-CFCl_2$ 

	Temperatura de reacción:	400°C
20.	Tiempo de contacto:	1,5 segundos
	Conversión de $CF_2Cl-CFCl_2$ :	21,3 %
	Rendimiento neto porcentual en:	
	$CF_3CF_2Cl$	vestigios
	$CF_3CFCl_2$	9,3 %
25.	$CF_2Cl-CF_2Cl$	33,8 %
	$CF_3-CCl_3$	3,9 %
	$C_2F_2Cl_4$	53,0 %

= 18 =



372331

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 22.295 A/68 del 10 de Octubre de 1968.

5. 1. Procedimiento con su dispositivo para la fluoruración en fase gaseosa de hidrocarburos, esencialmente etanos halogenados que contienen a lo menos un átomo de cloro, para obtener grandes rendimientos de etanos fluorurados de alto grado de simetría, por medio de HF, a temperatura comprendida entre 330° y 500°C, caracterizado por actuarse en presencia de un catalizador constituido esencialmente por fluoruro de aluminio o alúmina fluorurada que contienen cantidades secundarias de compuestos de manganeso, de cromo y preferentemente también de níquel, presentes en cantidades que corresponden a los porcentajes en peso siguientes de metal
10. respecto al total: de 0,05 a 5% de manganeso, de 0,1 a 5 % de cromo y hasta el 5 % de níquel.

20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que en el catalizador, el manganeso, el cromo y el eventual níquel se hallan presentes, a lo menos en parte, en forma de haluros (en particular, fluoruros) o de óxidos u oxihaluros.

25. 3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, para la preparación del catalizador, caracterizado por añadirse a fluoruro de aluminio o a alúmina compuestos de manganeso y de cromo y preferentemente también de níquel, en



372531

- forma suficientemente substituida, someterse luego la composición así obtenida a un tratamiento de activación por calentamiento a temperatura comprendida entre 300°C y 550°C, por  $\frac{1}{2}$  a 4 horas, en corriente de nitrógeno o de aire, y consecutivamente someterse la composición a un tratamiento de fluoruración por calentamiento a temperatura comprendida entre 200°C y 500°C, en corriente de HF, oportunamente diluido por gases inertes para el control térmico de la reacción, con el fin de convertir a lo menos parcialmente, la alúmina (y en caso dado también los otros compuestos metálicos) en los fluoruros respectivos.
- 5.
- 10.
4. Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado por usarse en dicho proceso compuestos de manganeso, de cromo y eventualmente de níquel, en forma de haluros u otros compuestos (en particular, nitratos), que después de los tratamientos de activación y fluoruración se hallan presentes en el catalizador, a lo menos en parte en forma de haluros (en particular, fluoruros) o de oxihaluros u óxidos.
- 15.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la fluoruración del  $CF_2Cl-CFCl_2$  se efectúa con obtención de grandes rendimientos de  $CF_2Cl-CF_2Cl$ .
- 20.
6. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes para la **clorofluoruración** en fase gaseosa del etileno o del etileno parcialmente halogenado, por medio de una mezcla de  $HF + Cl_2$ , a temperaturas comprendidas entre 330° y 500°C, para obtener etanos fluorurados o clorofluorurados de alto grado de simetría, caracterizado por actuar en presencia del catalizador según las reivindicaciones 1 a 4 anteriores.
- 25.

= 20 =

372331



7. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, para obtener a partir de  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}_2$ , por reacción de desproporcionamiento en fase gaseosa, a temperaturas comprendidas entre  $330^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$ , el compuesto simétrico
5.  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2\text{Cl}$ , caracterizado por actuarse en presencia del catalizador según las reivindicaciones 1 a 4.
8. Procedimiento con su dispositivo para la fluoruración en fase gaseosa de hidrocarburos.

- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 20 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.
- 10.

Madrid, a 9 de Octubre de 1969

p.a.

JAIMÉ ISERN

P. P.

FIRMADO: JOSE RODRIGUEZ