

402318

PATENTE DE INVENCION

PC 1131.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____



402318

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN CATALIZADOR DE  
PERFLUORACION.

*Solicitante* RHONE-PROGIL, entidad francesa, residente en 6,  
rue Piccini, 75-Paris 16<sup>e</sup>, Francia.

Int. Cl.<sup>2</sup>: B01J, C07B

La presente invención se refiere a un catali-  
zador para la perfluoración en fase vapor de compuestos  
perclorados, así como a la preparación de este cataliza-  
dor, y su utilización para efectuar la perfluoración de  
5. compuestos perclorados.



Se sabe que numerosos compuestos metálicos manifiestan un efecto catalítico en la reacción en fase gaseosa de fluoración por HF, de compuestos perclorados funcionales como la hexacloracetona, el cloruro de tricloracetilo y el tricloroacetaldehído. Así, el óxido de cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , el fluoruro de cromo  $\text{CrF}_3$  y oxifluoruros de cromo están descritos a este efecto en las patentes francesas números 1.369.784, 1.372.549, 1.369.783 y 1.343.392.

La mayor parte de los catalizadores de perfluoración del arte anterior conducen a un grado de fluoración inferior al 80 %. Por grado de fluoración se entiende la relación expresada en tanto por ciento entre el número de moles de HF que entran en la reacción y el número de moles de HF teóricamente necesarios para obtener la fluoración completa del compuesto orgánico de partida.

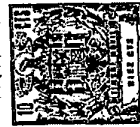
El catalizador de la patente francesa nº 1.372.549 permite obtener la hexafluoracetona a partir de hexacloracetona con una buena selectividad. Sin embargo, su actividad es muy insuficiente porque la productividad en hexafluoracetona es extremadamente pequeña, del orden de 25 g por hora y por kilogramo de catalizador, lo que no presenta ningún interés, en una aplicación industrial de este catalizador.

Si se busca aumentar la productividad de dicho catalizador en compuesto perfluoral funcional, por ejemplo elevando la temperatura de reacción, no se obtienen más que rendimientos limitados como consecuencia de reacciones parásitas no despreciables de cracking (12 a 20 % molar) que conducen a una destrucción del esqueleto carbonado de la molécula con formación de CO y de hidrocarbu-



ros alifáticos clorados y/o fluorados.

- Por otra parte, la duración de vida de los catalizadores del arte anterior deja que desear: la pérdida de actividad en el transcurso del tiempo es superior a 10 % por 1.000 horas de marcha. Se define, en la presente exposición, los términos de "actividad del catalizador" por el número de moles de HF efectivamente fijado por hora y por kg de catalizador sobre el compuesto funcional a fluorar.
5. La presente invención tiene por objeto remediar estos inconvenientes permitiendo disponer de un catalizador capaz de producir la fluoración completa de compuestos perhalogenados funcionales con un grado de fluoración superior al 90 %, y una productividad muy superior a la obtenida por medio de los catalizadores conocidos, al mismo tiempo que se limitan las reacciones parásitas cracking a un valor inferior al 10 % molar, y una pérdida de actividad inferior al 10 % por 1.000 horas de marcha.
10. Según la invención, el catalizador consiste esencialmente en un compuesto mineral no estequiométrico del cromo en el que la valencia del cromo está comprendida entre 2 y 3 y en un compuesto mineral no estequiométrico del níquel en el que la valencia del níquel está comprendida entre 0 y 2, estando comprendida la relación del número de átomos de Ni x 100/ (número de átomos de Cr + número de átomos de Ni) entre 0,1 % y 10 %, y obteniéndose este catalizador efectuando las etapas siguientes:
15. a) descomposición térmica, separadamente o en mezcla, de una o de varias sales orgánicas del cromo y de una o de varias sales orgánicas del níquel bajo vacío o
- 20.
- 25.
- 30.



# 402318

bajo atmósfera inerte;

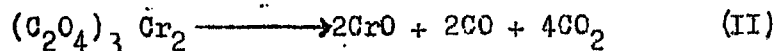
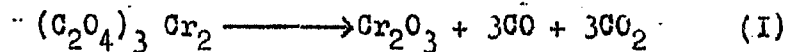
b) conformado del producto o de la mezcla de productos que resulta de la etapa a);

5. c) fluoración por HF anhidro a una temperatura comprendida entre 100 y 500°C del producto que resulta de la etapa b).

10. Se entiende por compuesto "no estequiométrico" del cromo y/o del níquel un compuesto en el que la valencia del elemento metálico constituyente no es un número entero sino que es un número fraccionario o irracional.

15. Según un modo de obtención del catalizador de la invención, se utiliza el oxalato de cromo y el oxalato de níquel como sales orgánicas, a someter a la etapa a) anterior. Se calcina el oxalato de cromo a 370 - 400°C bajo vacío o bajo una atmósfera de un gas inerte tal como el nitrógeno o el argón. Se calcina en las mismas condiciones oxalato de níquel. Los productos calcinados que resultan se mezclan en las proporciones que corresponden a la relación del número de átomos de Ni/número de átomos de Ni + número de átomos de Cr anteriormente definida.

20. La solicitante ha encontrado que la valencia del cromo después de la etapa a) es inferior a 3 al mismo tiempo que permanece superior a 2. En efecto, la descomposición térmica del oxalato de cromo puede esquematizarse por las dos ecuaciones siguientes:



25. La solicitante ha comprobado por el análisis de los gases desprendidos que se forma, en realidad, principalmente CO<sub>2</sub> que no procede únicamente de la ecuación

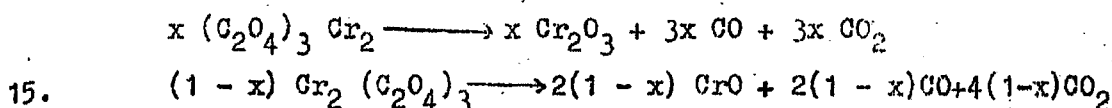
30.



(I) anterior. Este exceso de CO<sub>2</sub> con relación a la teoría de la ecuación (I) encuentra su explicación por la existencia de la ecuación (II).

5. En efecto, durante la descomposición del oxalato de cromo bajo vacío o en atmósfera gaseosa inerte (nitrógeno, argon), la solicitante ha observado una relación molar CO<sub>2</sub>/CO superior a 1 pero inferior a 2.

10. Si x es la fracción de un mol de oxalato de cromo que reacciona según la ecuación (I), (1 - x) moles representa el complemento de un mol que reacciona según la ecuación (II). La valencia del cromo en el óxido final y la relación molar CO<sub>2</sub>/CO obtenida se deducen de las ecuaciones siguientes:



de donde 
$$\frac{CO_2}{CO} = \frac{4 - x}{2 + x}$$

y la valencia del Cr es igual a (2 + x).

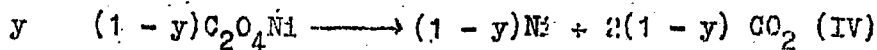
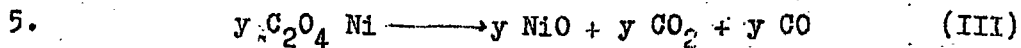
20. Por ejemplo, se ha encontrado en un ensayo de calcinación de oxalato de Cr una relación molar CO<sub>2</sub>/CO = 1,6, lo que da un valor de x igual a aproximadamente 0,30. La valencia del cromo es por tanto de 2,30.

25. Consideraciones análogas permiten determinar la valencia del compuesto mineral no estequiométrico del níquel comprendida entre 0 y 2, ó la valencia del cromo y del níquel cuando se calcina otra sal orgánica de estos metales, tales como los formatos.

30. Así, en la descomposición del oxalato de níquel bajo vacío o en atmósfera gaseosa inerte (nitrógeno, argon), se observa una relación molar CO<sub>2</sub>/CO superior a 1.



Si  $y$  es la fracción de un mol de oxalato de níquel que reacciona según la ecuación (III) siguiente,  $(1 - y)$  moles representa el complemento de un mol que reacciona según la ecuación (IV) siguiente:



de donde  $\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}} = \frac{2 - y}{y}$

y la valencia del Ni es igual a  $2y$ .

10. Sin embargo, la presente invención no debe considerarse como ligada de ninguna forma a estas consideraciones.

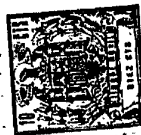
Se puede reemplazar el oxalato de cromo y/o el oxalato de níquel por formiato, acetato, propionato, lactato, maleato, fumarato, succinato, tartrato, citrato de cromo y/o de níquel.

15. El conformado del catalizador según la etapa b) puede efectuarse por cualquier medio conocido evitando poner el producto en contacto con una atmósfera oxidante

20. en el transcurso de las operaciones. Por ejemplo, se humidifican los oxalatos calcinados con una solución acuosa desoxigenada de dextrina, seguido de una extrusión, de un secado hacia  $120 - 130^\circ\text{C}$ , y a continuación calcinación a  $370 - 400^\circ\text{C}$  bajo corriente de un gas inerte tal como el nitrógeno o el argón.

25. El producto así obtenido presenta las características de una estructura amorfa a los rayos X, y una superficie específica generalmente comprendida entre  $100$  y  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ .

30. La etapa c) según la invención puede efectuarse



5. en una zona de reacción al mismo tiempo que se evita igualmente una atmósfera oxidante, por ejemplo disponiendo el catalizador en un horno calentado a la temperatura comprendida entre 100 y 500°C, al mismo tiempo que se hace pasar HF anhidro y nitrógeno o argon hasta que el contenido en HF del efluente sea igual al que entra en el horno. La duración del tratamiento de la etapa c) está comprendida generalmente entre 1 y 12 horas.

10. El catalizador así preparado es aplicable principalmente a la perfluoración de compuestos perclorados funcionales tales como el cloruro de tricloracetilo y la hexacloracetona.

15. Así pues la invención tiene igualmente por objeto un procedimiento para la fluoración de compuestos perclorados funcionales en el que se hace pasar a una temperatura de 200° a 500°C el compuesto perclorado funcional y ácido fluorhídrico, estando este último en cantidad al menos estequiométrica en presencia de un catalizador tal como el definido anteriormente, con un tiempo de contacto de los reactivos comprendido entre 15 y 50 segundos en las condiciones operatorias de la reacción. Es indicado tener una relación HF/compuesto perclorado de partida superior de 5 a 100 % y, preferentemente, superior de 15 a 50 % de la estequiometria.

25. Los ejemplos siguientes están dados a título ilustrativo de los diversos aspectos de la invención y no deben considerarse como limitativos.

EJEMPLO 1

Preparación del catalizador

30. Se calcinan separadamente 4,760 kg de oxalato



de cromo  $(C_2O_4)_3 Cr_2, 6H_2O$  y 72,8 g de oxalato de níquel  $C_2O_4Ni, 2H_2O$  en un horno tubular vertical calentado eléctricamente y bajo corriente de nitrógeno. La temperatura en el interior del horno se sigue por medio de un termopar. Se regula el calentamiento con el fin de alcanzar 375-400°C a razón de una elevación de temperatura de 20°C/hora. Se prosigue el calentamiento durante 3-4 horas tras haber alcanzado 375-400°C.

10. Durante la descomposición de oxalato de cromo, la relación molar  $CO_2/CO$  es de 1,5, lo que corresponde a una valencia del cromo de 2,4 en la sal calcinada.

15. Durante la descomposición del oxalato de níquel, se ha observado una relación molar  $CO_2/CO = 2,1$ , lo que corresponde a una valencia del níquel de 1,28 en la sal calcinada.

20. Las sales así calcinadas son a continuación mezcladas íntimamente y molidas en un molino de rodillos bajo atmósfera de nitrógeno. Se humidifica a continuación con una solución acuosa desoxigenada de dextrina y la pasta obtenida se extruye siempre bajo atmósfera de nitrógeno. Se obtienen así extruidos de 4 a 8 mm de diámetro y de longitud que varía de 5 a 10 mm. Se secan en un horno tubular vertical, bajo nitrógeno, aumentando progresivamente la temperatura del horno hasta 400°C.

25. Se obtiene así una mezcla de compuestos de cromo y de níquel no estequiométricos donde la relación número de átomos de Ni x 100/(número de átomos de Cr + número de átomos de Ni) es de 1,9 %. Su superficie específica es de 360 m<sup>2</sup>/g.

30. Estos extruidos se someten a 200°C a la acción

402318



- 9 -

de HF anhidro gaseoso diluido con nitrógeno (1 mol de HF por cada 4 moles de nitrógeno). La duración de la acción de HF es de 8 horas.

5. El catalizador así preparado está listo para su empleo en las reacciones de perfluoración de los compuestos perhalogenados.

### EJEMPLO 2

#### Preparación del catalizador

10. Se prepara un catalizador en el que la relación número de átomos de Ni x 100 / (número de átomos de Ni + número de átomos de Cr) es de 7,1%. Se utilizan a este efecto 6,188 kg de oxalato de Cr  $(C_2O_4)_3 Cr_2 \cdot 6H_2O$  y 0,364 kg de oxalato de níquel  $C_2O_4 Ni \cdot 2H_2O$ . Estas sales orgánicas se calcinan separadamente, se conforman, se secan y se tratan con HF anhidro en las condiciones operatorias idénticas a las del ejemplo 1.
- 15.

Antes del tratamiento con HF, la superficie de éste producto era de  $280 m^2/g$ .

20. En éste ejemplo la valencia del Cr es de 2,2 y la del Ni es de 1,3 en el compuesto no estequiométrico tras calcinación.

### EJEMPLO 3

#### Preparación del catalizador

25. Se calcinan separadamente 16,800 kg de formiato de Cr,  $(HCOO)_3 Cr \cdot 6H_2O$ , y 0,680 kg de formiato de níquel  $(HCOO)_2 Ni \cdot 2H_2O$  en un horno vertical, bajo corriente de nitrógeno. Se regula el calentamiento con el fin de alcanzar  $375-400^\circ C$  a razón de una elevación de temperatura de  $20^\circ C/h$ . Se prosigue el calentamiento durante 3 a 4 horas tras haber alcanzado  $375^\circ C-400^\circ C$ .
- 30.



La relación número de átomos de Ni x 100/(número de átomos de Cr + número de átomos de Ni) es de 5 %. La valencia del Cr es de 2,4 y la del níquel es de 0,66 en el producto calcinado.

5. Las sales así calcinadas son mezcladas íntimamente y molidas, conformadas, secadas y a continuación tratadas con HF anhidro en las mismas condiciones operativas que en el ejemplo 1.

10. Antes del tratamiento con HF, el producto presentaba una superficie específica de 320 m<sup>2</sup>/g.

#### Aplicación de los catalizadores

15. Los catalizadores de los ejemplos 1, 2 y 3 se ensayan en la reacción de fluoración de compuestos orgánicos perclorados funcionales y comparados a un catalizador conocido.

20. Este último se prepara por adición de una solución acuosa de amoníaco hasta pH 9 a una solución acuosa de Cl<sub>3</sub>Cr, 6H<sub>2</sub>O que contiene 1 mol/l de ésta sal. El precipitado que resulta se filtra, se lava con agua, se seca a 100°C bajo nitrógeno y se conforma en extrudes, se calcina a 350°C bajo nitrógeno durante 10 horas y se trata con HF anhidro diluido con N<sub>2</sub> (1 mol de HF por cada 4 moles de N<sub>2</sub>) a 350°C durante 5 horas. Todas estas operaciones se efectúan de este modo bajo atmósfera de nitrógeno.

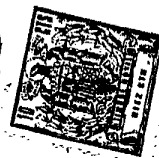
25. La superficie específica del producto antes del tratamiento con HF era de 150 m<sup>2</sup>/g.

#### EJEMPLOS 4 a 6

##### Preparación de ácido trifluoroacético

30. Se carga un reactor cilíndrico vertical de 36 mm de diámetro y de 1.000 mm de altura con 900 cm<sup>3</sup> de catali-

402318



- 11 -

- zador del ejemplo 1. Se lleva la temperatura del reactor a 320°C y se introduce entonces simultaneamente y en continuo ácido fluorhídrico anhidro y cloruro de tricloroacetilo. Los gases que salen del reactor comprenden HCl, HF,  $CF_3COF$ , gas de cracking del cloruro de tricloroacetilo y eventualmente  $CF_2ClCOF$  y  $CFCl_2COF$  se recogen en agua y en un gasómetro. El ácido trifluoroacético que se forma así se extrae a continuación en aguas aciduladas. Los resultados correspondientes al ejemplo 4 están dados en la
- 5.
10. tabla siguiente.

Igualmente se ha ensayado en los ejemplos 5 y 6 de la tabla siguiente los catalizadores de los ejemplos 2 y 3 respectivamente, en el mismo reactor que el del ejemplo 4.

15. Además, se ha efectuado un ensayo de comparación con un catalizador representativo del arte anterior preparado como se ha indicado anteriormente y ensayado en las condiciones operatorias del ejemplo 4.

20. Las condiciones operatorias y los resultados obtenidos, tras 100 horas de marcha, están resumidos en la tabla siguiente:

EJEMPLOS		4	5	6	Catalizador conocido
Temperatura de reacción		320°C	320°C	320°C	320°C
Caudal: moles/h/kg de catalizador	$CFCl_3COCl$	0,65	0,76	0,70	0,65
	HF	4,70	5,01	5,08	4,70
Tiempo de residencia en segundos		25	25	25	25



EJEMPLOS	4	5	6	Catalizador conocido
Grado de cracking en % 100 x (número de moles orgánicas destruidas)/ /número de moles orgánicas puestas en juego)	8	9,5	8	21
Impurezas $CF_2Cl$ $COOH$	0	0	0	4
Grado de conversión de $CCl_3COCl$ en $CF_3COOH$	92	90,5	92	75
Actividad del catalizador: moles de HF fijadas sobre el cloruro de tricloroacetilo/h/kg de catalizador	2,40	2,75	2,57	1,95
Grado de fluoración % 100 x $\frac{\text{moles de HF fijadas}}{\text{moles de HF teóricas}}$	99,9	99,9	99,9	78

Los catalizadores de los ejemplos 4 a 6 poseen una actividad muy superior a la del catalizador del arte anterior. Permiten, además, obtener ácido trifluoroacético con un grado de conversión más elevado que el observado con el catalizador del arte anterior, al mismo tiempo que se limita el grado de cracking al 8-9,5 % en lugar de 21 %.

Tras 1.500 h de marcha, la actividad de cada uno de los catalizadores de los ejemplos 1, 2 y 3, según la invención, se caracteriza respectivamente por una velocidad de fijación de HF sobre el derivado funcional a



fluorar igual a 2,19 moles de HF/h/kg de catalizador para el ejemplo 1, a 2,56 moles de HF/h/kg de catalizador para el ejemplo 2, a 2,37 moles de HF/h/kg de catalizador para el ejemplo 3.

5. La pérdida de actividad es respectivamente en el caso de los catalizadores 1, 2 y 3 de 5,8 %, de 4,6 % y de 5,15 % por 1.000 horas de marcha.

10. El catalizador del arte anterior se caracteriza por una velocidad de fijación de HF igual a 1,62 moles de HF por hora y por kg de catalizador, lo que corresponde a una pérdida de actividad del 12 % por 1.000 horas de marcha.

EJEMPLO 7

Preparación de hexafluoracetona

15. Se utiliza el mismo reactor que en el ejemplo 4 donde se cargan 900 cm<sup>3</sup> del catalizador del ejemplo 3. Se lleva la temperatura del reactor a 290°C y se introducen entonces simultaneamente y en continuo ácido fluorhídrico anhidro y hexacloracetona.
20. Las condiciones operatorias y los resultados obtenidos tras 100 horas de marcha están resumidos en la tabla siguiente. Igualmente se han hecho figurar en esta tabla los resultados de un ensayo comparativo efectuado con el catalizador del arte anterior descrito en relación con los ejemplos 4 a 6.
- 25.



	EJEMPLO 7	Catalizador conocido
Caudal de reactivos: $\text{CCl}_3\text{-CO-CCl}_3$ moles/h/kg de catalizador	0,78	0,78
HF	7,0	7,0
Tiempo de residencia en segundos	17	17
Grado de cracking en %	7,1	14,3
Grado de fluoración en %	98,6	84,2
Impurezas: % molar:		
Pentafluoromonocloroacetona	6,6	38,0
Tetrafluorodicloroacetona	0,2	18,0
Trifluorotricloroacetona	0,0	2,2
Grado de conversión en hexafluoroacetona	86,0	27,5

Tras 1.500 horas de marcha, el catalizador de la invención, tenía una actividad caracterizada por una velocidad de fijación de HF igual a 4,45 moles de HF por hora y por kg de catalizador. La pérdida de actividad era del 2,2 % por 1.000 horas de marcha.

Por el contrario, tras 1.500 horas de marcha, la actividad del catalizador conocido está caracterizada por una velocidad de fijación de HF igual a 3,11 moles de HF por hora y por kg de catalizador, es decir una pérdida de actividad del 14 % por 1.000 horas de marcha.



Estos ejemplos hacen aparecer las ventajas de los catalizadores preparados según el procedimiento de la invención cuando se les utiliza para la perfluoración en fase vapor de compuestos perclorados funcionales.

5.

Los catalizadores, según la invención, pueden utilizarse para realizar la perfluoración de compuestos perclorados funcionales muy diversos que comprendan en sus moléculas funciones cetonas, aldehídos, nitrilos, éter-óxidos y/o halogenuros de ácido.

10.

La presencia en el catalizador de trazas o de pequeñas cantidades de compuestos metálicos diferentes del cromo y del níquel no alteran las propiedades de los catalizadores, según la invención, y permanecen en el ambiente de esta.

15.

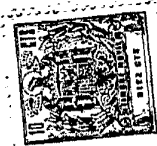
## N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con el nº 71.16333 de 6 de mayo de 1971; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita patente de invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN CATALIZADOR DE PERFLUORACION; caracterizándose por lo siguiente:

20.

25.

30.



- 1.- Procedimiento para la obtención de un catalizador de perfluoración que consiste esencialmente en un compuesto mineral del cromo y en un compuesto mineral del níquel no estequiométricos, estando comprendida la valencia del cromo entre 2 y 3 y la del níquel entre 0 y 2 y estando comprendida la relación número de átomos Ni x 100/ (número de átomos de Cr + número de átomos de Ni) entre 0,1 y 10 %, caracterizado porque comprende descomponer termicamente, separadamente o en mezcla, una o varias sales orgánicas del cromo y una o varias sales orgánicas del níquel bajo vacío o bajo atmósfera inerte; conformar el producto o la mezcla de productos que resulta de la etapa precedente; y someter el producto resultante del conformado a una fluoración por HF anhidro a una temperatura comprendida entre 100 y 500°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las sales orgánicas a descomponer son el oxalato de cromo y el oxalato de níquel.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la descomposición tiene lugar a 370-400°C bajo atmósfera de un gas inerte tal como el nitrógeno o el argón.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la duración de la etapa de fluoración está comprendida entre 1 y 12 horas.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque tras la etapa de conformado se seca a 120-130°C bajo atmósfera inerte.

6.- Procedimiento para la obtención de un catalizador de perfluoración, tal y como queda sustancialmente

*ME*

402318



descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 3 MAYO 1972

5.

RHONE-PROGIL.

**GÓMEZ ACEBO Y MODET**  
Eduardo L. Gato Fernández

MCE