

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 880**

51 Int. Cl.:
B01J 23/86 (2006.01)
B01J 23/26 (2006.01)
C07C 17/20 (2006.01)
C07C 19/08 (2006.01)
B01J 23/94 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **97402930 .8**
- 96 Fecha de presentación: **04.12.1997**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **0847801**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.06.1998**

54 Título: **Catalizadores sólidos a base de cromo y níquel para la fluoración en fase gaseosa de hidrocarburos halógenos**

30 Prioridad:
13.12.1996 FR 9615360

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.09.2012

73 Titular/es:
**ARKEMA FRANCE
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:
**Lacroix, Eric y
Schirmann, Jean-Pierre**

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 386 880 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Catalizadores sólidos a base de cromo y níquel para la fluoración en fase gaseosa de hidrocarburos halógenos

La presente invención se relaciona con el campo de la fluoración de hidrocarburos halogenados y tiene por objeto el procedimiento de fluoración de percloroetileno en presencia de catalizadores sólidos a base de cromo y níquel.

5 Una de las diferentes vías de acceso a los hidrogenoalcanos- sustitutos de los CFC (clorofluorocarburos) es la fluoración en fase gaseosa con HF. Por esto, numerosos catalizadores son descritos en la literatura y buen número de ellos son a base de cromo. El paso de los CFC a los sustitutos ha inducido una búsqueda de los catalizadores con el fin de mejorar sus comportamientos así como el punto de vista de actividad como selectividad.

10 Inicialmente, los trabajos han sido emprendidos con el fin de mejorar los comportamientos de los catalizadores a base de cromo. Así, la solicitud de patente EP 514 932 reivindica, el catalizador de fluoración un óxido de cromo de gran superficie que, según los autores, presenta una gran actividad y una larga duración de vida.

15 Paralelamente, han sido entabladas acciones con el fin de modificar los comportamientos de catalizadores a base de cromo por adición de dopantes o de cocatalizadores. Así, tratándose de catalizadores mixtos Ni-Cr la patente FR 2 669 022 reivindica la síntesis del F134a (1, 1,2-tetrafluoretano) por fluoración en fase gaseosa del F133a (1-cloro-2, 2,2-trifluoroetano) en un catalizador a base de derivados de níquel y cromo, soportados en aluminio más o menos fluorados, incluso en fluoruro de aluminio. La presencia del soporte aporta al catalizador algunas características, particularmente una cierta solidez. Por el contrario, las bajas cantidades de materiales activos arriesgan limitar la actividad catalítica, incluso la duración de vida del catalizador; además, los bajos contenidos de metales no preciosos no facilitan una recuperación rentable de los catalizadores usados.

20 La patente EP 546 883 describe la preparación de catalizadores sólidos a base de cromo y níquel por el método sol-gel en varias etapas, la primera que consiste en formar un suelo mixto de hidróxidos de cromo III y de níquel II. Partiendo esta técnica de una mezcla de los precursores de cromo o de níquel, es relativamente larga y costosa para ser utilizada.

25 En las solicitud de patente WO 93/25507, la preparación de catalizadores a base de cromo y de al menos un derivado de un metal de transición escogido entre níquel, platino y paladio se realiza de diversas maneras: impregnación de un soporte, coprecipitación, impregnación de un derivado de cromo...No se proporciona ninguna característica del catalizador y del soporte en este documento.

Se ha encontrado ahora que un catalizador mixto Ni-Cr, particularmente eficaz para la fluoración por HF en fase gaseosa de hidrocarburos halógenos, saturados u olefinicos, puede ser obtenido por simple impregnación de un óxido de cromo III, amorfo sólido de gran superficie y volumen poroso importante, con una solución de un derivado de níquel.

30 La invención tiene por lo tanto por objeto catalizadores sólidos a base de cromo y níquel, obtenidos por impregnación de un óxido de cromo III amorfo con una solución de un derivado de níquel, caracterizado por que el óxido de cromo sólido utilizado presenta una superficie BET superior a 150 m²/g, preferiblemente superior a 180 m²/g, y un volumen poroso (definido como el volumen de los poros de radio inferior a 7,5 µm) superior a 0,15 ml/g, preferiblemente superior a 0,18 ml/g.

35 Un óxido de cromo III de superficie BET superior a 150 m²/g puede ser sintetizado por las diferentes técnicas conocidas del experto en la técnica. A título no limitativo, se puede citar la calcinación de un precipitado de hidróxido de cromo III, la formación de un gel de hidróxido de cromo III seguido de su calcinación, la reducción del cromo VI por un alcohol u otro reductor, la descomposición térmica de un derivado óxido de cromo tal como CrO₃ (NH₄)₂Cr₂O₇. Se prefiere utilizar un óxido de cromo obtenido por calcinación de óxido III o por reducción del óxido de cromo VI. Los óxidos de cromo III comerciales pueden convenir, bajo reserva, que presentan una superficie y una porosidad adecuadas.

40 El óxido de cromo III puede presentarse bajo diferentes formas (pastillas, extrudidos, bolas,...) la forma retenida impone muy evidentemente la forma del catalizador final; deberá entonces ser inalterada por la etapa de impregnación. Para estos diferentes aditivos (grafito, Cr₂O₃ cristalizados,...) pueden ser añadidos durante la formación, con el fin de mejorar la solidez de las partículas de cromo.

45 La impregnación del óxido de cromo III se realiza por medio de una solución acuosa o alcohólica de un precursor del níquel que puede ser óxido, hidróxido, halogenuro, oxihalogenuro, nitrato, sulfato u otro compuesto de níquel II, soluble en medio acuoso o alcohólico. El compuesto preferido es el cloruro de níquel.

La relación atómica Ni/Cr en el catalizador final puede variar entre 0,01 y 1, preferiblemente entre 0,02 y 0,6. Una relación atómica comprendida entre 0,02 y 0,4 es particularmente ventajosa.

5 La impregnación de óxido de cromo puede ser realizada antes de la formación del catalizador (impregnación del polvo de Cr₂O₃) o en el óxido de cromo III ya en forma (bolas, pastillas, y extrudidos,...). Se prefiere esta última técnica cuando la forma del catalizador no es alterada por la etapa de impregnación. La impregnación puede ser realizada según las diferentes técnicas conocidas por el experto en la técnica (inmersión, impregnación con un volumen ajustado a la porosidad del catalizador,...). La impregnación agregada al volumen poroso del catalizador es la técnica preferida. La solución de impregnación puede ser una solución acuosa o una solución alcohólica. Cuando no hay problema de solubilidad, se prefiere la solución acuosa; se evita así la exotermia debida a la reducción por parte del alcohol de cromo VI superficial (siempre presente en bajo contenido en el Cr₂O₃).

10 Con el fin de optimizar la actividad del catalizador, conviene someterlo a un pretratamiento con HF en ausencia de compuestos orgánicos. El óxido de cromo III y los derivados de níquel se fluoran en presencia de HF, es necesario realizar esta fluoración controlando la exotermia de la reacción, con el fin de evitar una degradación del catalizador (cristalización, degradación de las pastillas, bolas o extrudidos,...) un pretratamiento (o activación) tipo del catalizador que comprende inicialmente una etapa de secado bajo atmósfera inerte (nitrógeno, helio...) o aire a una temperatura comprendida entre 100 y 350°C, luego una etapa a de activación por HF. Para controlar la exotermia, el HF es, de una parte, introducido a baja temperatura (150-200°C) y, de otra parte, se diluye en el aire o, preferiblemente en atmósfera inerte. Después del paso de las "olas de exotermicidad" debidas a la absorción del HF en el catalizador, la temperatura se aumenta progresivamente para alcanzar 350-380°C y observar una meseta a esta temperatura. Cuando la solidez del catalizador lo permite, éste puede ser activado en lecho reconvertido o fluidizado; el control de la exotermicidad es así más fácil. Para evitar cualquier degradación del catalizador, se recomienda no sobrepasar una temperatura de 20 400°C.

La temperatura de fluoración está comprendida generalmente entre 50 y 500°C, pero a menudo se opera preferiblemente a una temperatura comprendida entre 100 y 450°C y, más particularmente entre 120 y 400°C. Los tiempos de contacto generalmente están comprendidos entre 3 y 100 segundos. Muy a menudo un buen compromiso entre tasa de conversión y una productividad elevadas imponen un tiempo de contacto inferior a 30 segundos.

25 La relación molar: HF/percloroetileno puede variar entre 1/1 y 30/1. Sin embargo, con el fin de obtener productividades elevadas, es ventajosamente inferior a 20.

La presión de trabajo no es crítica, pero está en general comprendida entre 0,08 et 2 MPa absolutos y, preferiblemente, entre 0,1 et 1,5 MPa absoluto.

Los catalizadores pueden funcionar en lecho fijo, pero igualmente, cuando lo permiten, en lecho fluido o reconvertido.

30 Cuando la reacción de fluoración conduce a un ensuciamiento del catalizador (formación de "coque"), es posible realizar la fluoración inyectando en continuo un oxidante (aire, oxígeno...). Cuando el catalizador es desactivado por coquización, es igualmente posible regenerarlo por un tratamiento con aire, oxígeno o por una mezcla Cl₂/HF, a una temperatura comprendida entre 250 y 400°C.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

35 Preparación de los catalizadores

Ejemplo 1: Catalizador A

100 ml (139 g) de un óxido de cromo III comercial bajo la forma de pastillas presentan las siguientes características:

- superficie BET {m²/g}: 223

- volumen de poros {r<7,5/μm}: 0,272 ml/g

40 - grafito (aglomerante de pastillaje): 4,1% peso

Se impregna a temperatura ambiente y bajo presión atmosférica con una solución de cloruro de níquel compuesta de 22,6 g de NiCl₂.6H₂O y 20 ml de agua.

Al final de la impregnación, la totalidad de la solución se absorbe por el catalizador. Este es a continuación secado a temperatura ambiente, bajo presión atmosférica.

45 Este catalizador impregnado se seca entonces bajo nitrógeno a 200°C durante 18 horas, luego una parte (70 ml) se activa por una mezcla nitrogenada/HF controlando la temperatura con el fin de no sobrepasar una exotérmica de 30°C con respecto a la temperatura de consigna. Progresivamente la mezcla es enriquecida en HF y la temperatura

aumentada para alcanzar 380°C bajo HF puro (1 mol/h de HF). Finalmente, se pretrata el catalizador bajo HF puro en estas condiciones de operación durante 18 horas.

El catalizador así impregnado, secado y activado, contiene 3,5 % en peso de níquel.

Ejemplo 2: Catalizador B

- 5 En una solución acuosa de cloruro de níquel preparado por disolución de 75g de NiCl₂.6H₂O y 35 ml de agua, se sumergen, a temperatura ambiente 100ml de óxido de cromo III descrito en el ejemplo 1. El catalizador se seca a continuación luego se activa según el procedimiento del ejemplo 1.

El catalizador así impregnado, secado y activado, contiene 4,2 % en peso de níquel.

Ejemplo 3: Catalizador C

- 10 Este catalizador se prepara, se seca y activa según el procedimiento del ejemplo 1, salvo que la solución de impregnación está compuesta de 34g de NiCl₂.6H₂O y 18 ml de agua.

Después del secado de activación, el catalizador así impregnado contiene 5,1% en peso de níquel.

Ejemplo 4 comparativo: Catalizador D sin níquel

- 15 El óxido de cromo III descrito en el ejemplo 1 se utiliza directamente sin sufrir la impregnación con níquel. Antes de la prueba de fluoración, el catalizador se somete a un pretratamiento N₂/HF comparable al del descrito en el ejemplo 1.

Ejemplo 5 comparativo: Catalizador E preparado a partir de un óxido de cromo que no respeta los criterios de superficie y porosidad.

100 ml de un óxido de cromo comercializado bajo la forma de polvo y que presenta las características siguientes:

- Superficie de BET (m²/g): 66
- 20 • Volumen de poros (r<7,5 μm): 0,14 ml/g

son impregnados por inmersión en una solución acuosa de cloruro de níquel constituido por 75g de NiCl₂.6H₂O y 35ml de agua. El catalizador es secado a continuación, luego activado según el procedimiento del ejemplo 1.

Después del secado de activación, el catalizador así impregnado, contiene 3,6% en peso de níquel.

EJEMPLOS DE FLUORACIÓN

- 25 Los catalizadores descritos en los ejemplos 1 a 5 han sido utilizados para la fluoración en base gaseosa del percloroetileno (ejemplos 6 a 11).

Las condiciones de operación y los resultados obtenidos se reúnen en la tabla siguiente en donde las abreviaciones tienen los siguientes significados:

	F114 + F114a	: diclorotetrafluoroetano
30	F115	: cloropentafluoroetano
	F122	: 1,1-difluoro-1,2,2-tricloroetano
	F123	: 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano
	F123a	: 1,2-dicloro-1,1,2-trifluoroetano
	F124	: 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano
35	F124a	: 1-cloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano
	F125	: pentafluoroetano

F1111 : fluorotricloroetileno

Los ejemplos 6 a 9 realizados con los catalizadores A, B y C según la invención muestran que estos catalizadores fáciles de preparar (simple impregnación de un óxido de cromo comercial) son muy buenos catalizadores de fluoración; además, la recuperación de estos catalizadores usados es rentable teniendo en cuenta los contenidos en cromo.

- 5 Las pruebas del ejemplo 10 realizadas con el catalizador D traducen, por comparación con los resultados obtenidos por los catalizadores A, B y C, el efecto benéfico del níquel.

Finalmente, las pruebas del ejemplo 11 realizadas por el catalizador E muestran que un catalizador preparado con un óxido de cromo que no respeta los criterios de superficie y volumen poroso definidos en la presente invención dan resultados de fluoración netamente menos eficientes.

TABLA 1

Fluoración de percloroetileno										
EJEMPLO	6		7		8	9	10 comparativo		11 comparativo	
CONDICIONES DE OPERACIÓN										
- Catalizador	A	A	A	A	B	C	D	D	E	E
- Temperatura (°C)	300	350	280	280	280	300	350	300	300	350
- Relación molar : HF/C ₂ C ₁₄	7,1	7,1	7,2	6,8	6,9	6,9	6,1	7,0	7,3	7,1
- Relación molar: Oxígeno/C ₂ C ₁₄	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
- Presión (MPa)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
- Tiempos de contacto (segundos)	5,2	4,9	5,4	5,4	5,5	5,3	5,5	5,1 1	5,3	5,4
- Edad del catalizador (horas)	24	48	48	448	44	24	24	48	24	48
RESULTADOS										
- Tasa de transformación Global de C ₂ C ₁₄ (%)	72,3	82,6	66,7	62,6	65,2	69,3	91,2	72,8	53,8	60,6
- Selectividad (% molar) en :										
F125	22,2	49,8	10,3	8,9	9,1	19,8	25,01	15,3	4,3	7,4
F124	32,3	16,7	31,3	34,6	29,0	32,5	1,60,	32,3	23,1	30,6
F124a	1,5	0,7	1,4	1,9	1,5	1,5	2	1,5	1,4	1,7
F123	30,5	13,5	42,0	37,7	44,5	32,3	22,0	36,1	47,2	37,4
F123a	1,9	0,5	2,8	2,9	2,4	1,9	0,1	1,7	4,6	1,9
F122	3	0,7	5,4	5,5	6,2	3,6	0,2	2,5	10	5,6
F133a	0,6	4,8	0,4	0,2	0,3	0,6	11,1	2,5	0,4	3,5
F115	0,5	5,3	0,2	0,1	0,1	0,7	21,3	2,1	0,5	4,8
F114 + F114a	2,2	3,1	1,8	1,2	1,6	2,1	7,0	3,0	1,6	3,1
F1111	4,6	4,1	4,2	6,5	5,0	4,9	0,9	2,9	6,5	3,1
Otros	0,7	0,8	0,2	0,5	0,3	0,1	0,6	0,1	0,4	0,9

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de fluoración catalítica de percloroetileno por HF en fase gaseosa, que comprende: la preparación de un catalizador sólido a base de cromo y níquel que comprende la impregnación de un óxido de cromo III amorfo con una solución de un derivado de níquel, caracterizado porque el óxido de cromo utilizado presenta una superficie BET superior a 150 m²/g y un volumen poroso definido como el volumen de los poros de radio inferior a 7,5µm superior a 0,15 ml/g y porque la relación atómica Ni/Cr está comprendida entre 0,02 y 0,4 y la utilización de este catalizador para la dicha fluoración.
2. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el óxido de cromo tiene una superficie BET superior a 180 m²/g.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2 caracterizado porque el óxido de cromo presenta un volumen poroso superior a 0,18 ml/g.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque el hidróxido de cromo utilizado proviene de la calcinación de un precipitado de hidróxido de cromo III o de la reducción del óxido de cromo VI.
- 15 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4 en el cual el derivado de níquel es óxido, hidróxido, halogenuro, oxihalogenuro, nitrato o sulfato de níquel II, preferiblemente el cloruro de níquel.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5 en el cual se utiliza una solución acuosa o alcohólica de un derivado de níquel durante la preparación del catalizador.
7. Procedimiento según la reivindicación 1 a 6 en la cual, antes de su utilización, el catalizador es secado bajo gas inerte o bajo aire a una temperatura comprendida entre 100 y 350°C, luego activado por HF.
- 20 8. Procedimiento según las reivindicación 7 en el cual el HF es inicialmente introducido o diluido en aire o, preferiblemente, en un gas inerte a una temperatura que va de 150 a 200°C luego puro a una temperatura inferior a 400°C preferiblemente comprendido entre 350 y 380°C.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8 en el cual la temperatura de fluoración del percloroetileno está comprendida entre 50 y 500°C, preferiblemente ente 100 y 450°C y, más particularmente, 120 y 400°C.
- 25 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9 en la cual el tiempo de contacto está comprendido entre 3 y 100 segundos, preferiblemente inferior a 30 segundos.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10 en la cual la relación molar: HF/percloroetileno está comprendida entre 1/1 y 30/1, preferiblemente inferior a 20/1.
- 30 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11 en la cual se opera una presión absoluta comprendida entre 0,08 y 2 MPa, preferiblemente entre 0,1 y 1,5 MPa.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12 en la cual se opera en presencia de un oxidante, preferiblemente oxígeno o aire.
- 35 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13 en el cual el catalizador, desactivado por coquización, se regenera por tratamiento con aire, oxígeno o por una mezcla Cl₂/HF, a una temperatura comprendida entre 250 y 400°C.