



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	101999900775254
Data Deposito	20/07/1999
Data Pubblicazione	20/01/2001

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	C		

Titolo

PROCEDIMENTO PER ELIMINARE CLORO DAI CLOROFLUOROCARBURI.

97-

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,
Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

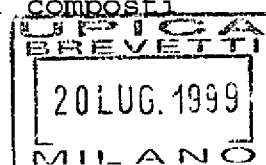
* * * *

Mi 99 A 001595

La presente invenzione riguarda un procedimento per eliminare gli atomi di cloro dei clorofluorocarburi (CFC) ottenendo i corrispondenti fluorocarburi (FC). Il Trattato di Montreal ha proibito la produzione, commercializzazione e dispersione nell'atmosfera dei clorofluorocarburi e quindi non possono più venire industrialmente utilizzati. Questi composti possono essere smaltiti per combustione in speciali inceneritori, oppure possono venir trasformati in prodotti innocui per lo strato di ozono utilizzando processi dell'arte nota. In particolare i processi sono i seguenti: la reazione dei clorofluorocarburi con acido fluoridrico anidro su catalizzatore, con formazione di fluorocarburi (FC), oppure la reazione con idrogeno elementare su catalizzatore di platino o palladio, che porta alla formazione dei corrispondenti idrofluorocarburi (HFC).

Entrambi questi procedimenti richiedono impianti specifici in quanto, come noto, HF é altamente tossico, l'idrogeno é infiammabile; l'acido cloridrico che si forma in ognuna delle due reazioni é tossico e corrosivo.

Era quindi sentita l'esigenza di utilizzare procedimenti più semplici per ottenere la conversioni di CFC in composti



che fossero industrialmente utilizzabili.

Costituisce un oggetto della presente invenzione un procedimento in fase gas per eliminare gli atomi di cloro da un clorofluorocarburo (CFC) avente formula $C_nF_xCl_y$, in cui n è un intero da 1 a 3 e $x + y = 2n + 2$, x essendo un intero fra 1 e 7, preferibilmente n è 1 oppure 2 e x è compreso tra 1 e 5, in cui detto composto viene fatto reagire con un idrofluorocarburo di formula $C_{n'}F_{x'}H_{y'}$, in cui n' , x' , y' , uguali o diversi rispettivamente da n , x , y , hanno lo stesso significato di n , x , y , in presenza di un catalizzatore di fluorurazione in fase solida a temperature comprese tra 200°C e 400°C , preferibilmente tra 250°C e 320°C .

Con il processo dell'invenzione è stato trovato sorprendentemente che avviene uno scambio di alogeno tra CFC e HFC in cui il CFC acquista fluoro e si trasforma alla fine in FC mentre HFC acquista cloro e si trasforma in HCFC. Non si ha la formazione di altri sottoprodotti indesiderati.

Partendo da un CFC contenente un solo atomo di cloro si ottiene il corrispondente FC. Se invece il clorofluorocarburo di partenza contiene più di un atomo di cloro si ripete il procedimento per il numero di volte richiesto fino ad ottenere il corrispondente fluorocarburo.

Il composto HCFC ottenuto da HFC secondo la reazione della presente invenzione può venire eventualmente utilizzato come tale, oppure riciclato nei processi dell'arte nota per la

produzione di HCFC/HFC.

Quindi il procedimento secondo la presente invenzione consente di ottenere soltanto composti che hanno un interesse industriale.

La reazione come detto é molto selettiva e le quantità di sottoprodotti organici, e anche di acidi alogenidrici (HF e/o HCl) che si ottengono, sono molto ridotte.

Il catalizzatore di fluorurazione dell'invenzione é ben noto nell'arte, preferibilmente si può citare un composto di cromo trivalente, ad esempio ossido di cromo, opzionalmente supportato. Si vedano i brevetti WO 95/16654 o USP 5.345.014.

Il tempo di contatto con il catalizzatore, misurato come rapporto tra il volume del catalizzatore e quello del flusso di gas alla temperatura e pressione di lavoro, non é critico: tempi di contatto elevati portano a conversioni elevate, mentre ridotti tempi di contatto implicano un flusso maggiore di gas reagenti a parità di volume del catalizzatore ed una conversione inferiore: vi é pertanto un bilanciamento, che occorre trovare caso per caso, tra il tempo di contatto e la conversione ottenibile ad ogni passaggio, in modo da ottimizzare la produttività del reattore. In generale i tempi di contatto variano tra 1 e 30 secondi.

La quantità in moli di CFC e HFC nella miscela dipende dalla specifica miscela che viene fatta reagire.

I CFC sono preferibilmente scelti tra CFC 114 e CFC 115,

gli HFC tra HFC 125 e 134a. La percentuale in moli di CFC 114 nella miscela HFC 125 (CHF_2CF_3)/CFC 114 ($\text{CClF}_2\text{-CClF}_2$) può ad esempio variare tra 5% e 25%, mentre quella di 134a nella miscela HFC 134a ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$)/CFC 115 é al massimo del 15%.

L'esperto é facilmente in grado di determinare sperimentalmente i rapporti molari preferiti tra HFC e CFC.

La pressione di esercizio non é critica, ma preferibilmente si opera tra 1 e 10 bar.

La reazione viene effettuata facendo passare la miscela CFC/HFC, opzionalmente diluita con un gas inerte, attraverso il catalizzatore in letto fisso o fluido. Quando il catalizzatore é in letto fluido le particelle del catalizzatore devono avere dimensioni adatte per questo tipo di impiego.

Il catalizzatore di fluorurazione può essere supportato, e il supporto del catalizzatore preferibilmente é fluoruro di alluminio AlF_3 , ottenibile per fluorurazione dell'allumina e avente un contenuto in fluoro non inferiore al 90%, preferibilmente non inferiore al 95%, rispetto allo stechiometrico.

In genere il fluoruro di alluminio utilizzato è costituito prevalentemente da fase gamma, come descritto nel brevetto FR 1.383.927, ed ha un'area superficiale generalmente compresa tra 25 e 35 m^2/g . Se il catalizzatore viene utilizzato in letto fluido, il supporto deve possedere la granulometria adatta per questo tipo di reattore, come ben noto all'esperto dell'arte.

Quando si utilizza un composto di cromo trivalente come catalizzatore di fluorurazione, la quantità di cromo nel catalizzatore supportato é compresa tra 5 ed 15% in peso, preferibilmente tra il 10 ed il 15%, calcolata come quantità del metallo sul peso del catalizzatore supportato finito.

Il catalizzatore supportato viene preferibilmente preparato per impregnazione del supporto con una soluzione acquosa di un sale solubile.

L'impregnazione del supporto può essere condotta con qualsiasi metodo noto nell'arte, ad es. con il metodo noto come "impregnazione a secco".

In base a questo metodo l'impregnazione viene effettuata versando sul supporto, in successione, aliquote di una soluzione impregnante, tali che il volume complessivo non sia superiore al volume dei pori del fluoruro di alluminio. La soluzione per l'impregnazione viene preparata sciogliendo in acqua le quantità richieste dei sali corrispondenti, preferibilmente cloruri, del metallo desiderato, preferibilmente cromo trivalente. La soluzione viene versata a porzioni sul supporto, essiccando a 110°C per alcune ore dopo ogni aggiunta, per evaporare l'acqua dai pori del supporto.

Il catalizzatore non supportato viene preparato con metodi noti all'arte, per esempio per precipitazione di un sale solubile del metallo, preferibilmente di cromo trivalente come descritto in USP 5.345.014.

Prima dell'uso il catalizzatore viene attivato calcinando per 4-8 ore in corrente di gas inerte, alla temperatura di circa 400°C, e poi trattando a 360°C con HF anidro per un periodo di tempo compreso tra 12 e 24 ore. L'operazione può essere effettuata direttamente nel reattore usato per processo dell'invenzione.

Durante l'uso il catalizzatore subisce una lenta disattivazione, dovuta al deposito di sostanza organica; si può rigenerare trattando con aria a una temperatura compresa tra 300°C e 400°C per 4-8 ore e poi con HF anidro a 360°C per 12-24 ore.

E' stato trovato che nel processo dell'invenzione la durata del catalizzatore é molto elevata.

Seguono alcuni esempi a scopo illustrativo e non limitativo delle possibilità d'impiego del trovato.

ESEMPIO 1

In un reattore tubolare Inconel® 600 di 8 mm di diametro vengono trasferiti 2 g (circa 1,5 ml) del catalizzatore supportato contenente il 10% in peso di cromo su supporto di fluoruro di alluminio, avente granulometria adatta per l'uso in letto fluido. Il catalizzatore viene attivato per trattamento con azoto e poi con HF anidro, come sopra si é descritto. Alla temperatura di 300°C e a pressione atmosferica si alimenta una miscela di CFC 115 (23,4 ml/min) e HFC 134a (2,8 ml/min) (circa 12% in moli) realizzando un tempo di contatto di 1,8 s. I gas uscenti dal reattore vengono lavati in acqua

per assorbire tracce di acidità, ed analizzati su un gascromatografo con rivelatore a termococonducibilità, equipaggiato con colonna costituita da perfluoroeteri su supporto inerte (Fluorcol® od equivalente). I risultati dell'analisi gascromatografica sulla miscela dei prodotti sono riportati qui di seguito (% in moli):

FC 116 : 6,23

HFC 134a : 1,36

CFC 115 : 81,37

HCFC 133a: 10,91

altri : 0,13

La conversione di 134a é 89%.

ESEMPIO 2

Nel reattore tubolare descritto nel precedente esempio 1 vengono trasferiti 2,9 g del catalizzatore formato da ossido di cromo in pellets (Engelhard® E-410T) in pellets, attivato come descritto in precedenza. Alla temperatura di 260°C e a pressione atmosferica si alimenta una miscela di 8,7 ml/min. di HFC-125 e 1,5 ml/min di CFC 114. La miscela prima dell'ingresso nel reattore ha la seguente composizione in moli %:

HFC-125 : 88,7%; CFC-114 : 11,3%. Il tempo di contatto é di 8,2 s. I gas uscenti dal reattore vengono trattati ed analizzati come indicato nell'esempio 1. I risultati sono riportati qui di seguito (% in moli):

FC 116 : 0,07

HFC 125 : 85,23

CFC 115 : 3,46

HCFC 124 : 2,72

HCFC 123 : 0,80

CFC 114 : 7,60

altri : 0,12

La conversione del 114 é di 32,5%. La selettività in 115 + 116 é circa 97% (calcolata come 115+116 formati rispetto al 114 convertito).

ESEMPIO 3

Nello stesso reattore e con lo stesso catalizzatore dell'esempio precedente viene eseguita una prova a 320°C, con una alimentazione di 18,5 ml/min di HFC-125 e 3,5 ml/min di CFC-114. La miscela contiene 84% moli di 125 e 16% in moli di 114. Il tempo di contatto é di 3,8 s. I gas uscenti dal reattore vengono trattati ed analizzati come indicato nell'esempio 1. I risultati sono riportati qui di seguito (% in moli):

FC 116 : 1,67

HFC 125 : 77,14

CFC 115 : 8,82

HCFC 124 : 3,87

HCFC 123 : 1,58

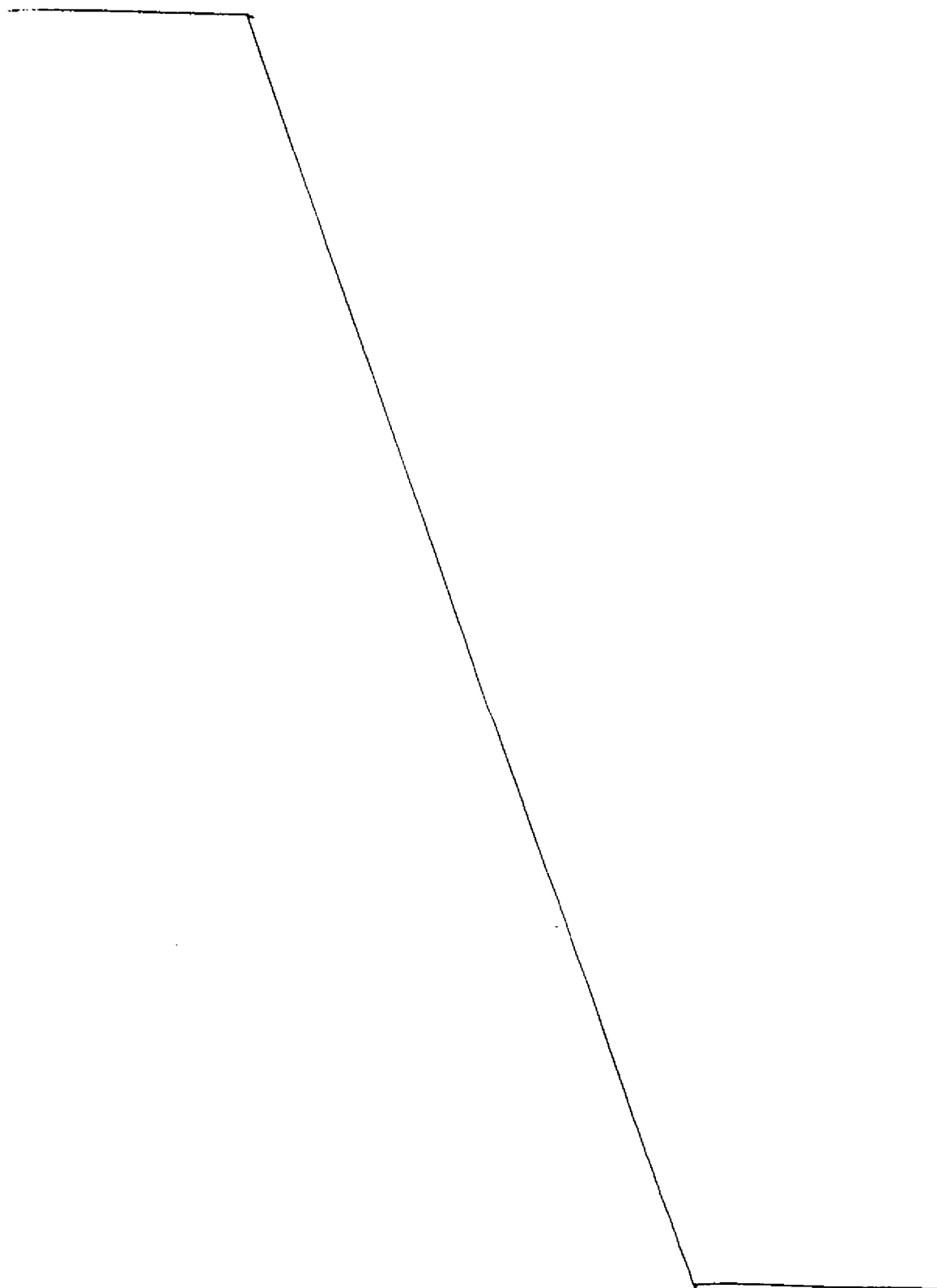
CFC 114 : 4,77

altri : 2,15

La conversione del 114 é di 70% circa e risulta molto più ele-

51

vata che a 260°C e si forma una quantità non trascurabile di FC 116. La selettività in 115 + 116 é circa 94%.



RIVENDICAZIONI

1. Procedimento in fase gas per eliminare gli atomi di cloro da un clorofluorocarburo (CFC) di formula $C_nF_xCl_y$, in cui n é un intero da 1 a 3, e $x + y = 2n + 2$, x essendo un intero fra 1 e 7, in cui detto composto viene fatto reagire con un idrofluorocarburo di formula $C_{n'}F_{x'}H_{y'}$, in cui n' , x' , y' , uguali o diversi rispettivamente da n , x , y , hanno lo stesso significato di n , x , y , in presenza di un catalizzatore di fluorurazione in fase solida, a temperature comprese tra 200°C e 400°C , preferibilmente tra 250°C e 320°C .
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il catalizzatore di fluorurazione é un composto di cromo trivalente.
3. Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2, in cui il tempo di contatto con il catalizzatore, misurato come rapporto tra il volume del catalizzatore e quello del flusso di gas alla temperatura e pressione di lavoro, é compreso tra 1 e 30 secondi.
4. Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 3 in cui i CFC sono scelti tra CFC 114 e CFC 115 e HFC tra HFC 125 e 134a.
5. Procedimento secondo la rivendicazione 4 in cui la percentuale in moli in CFC 114 nella miscela HFC 125/CFC 114 varia tra 5% e 25% in moli e quella di 134a nella miscela

HFC 134a/CFC 115 é al massimo di 15%.

6. Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 5 in cui il catalizzatore è supportato.
7. Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 6 in cui il catalizzatore di fluorurazione é supportato con fluoruro di alluminio AlF_3 ottenibile per fluorurazione dell'alumina e avente un contenuto in fluoro non inferiore al 90%, preferibilmente non inferiore al 95%, rispetto allo stechiometrico.
8. Procedimento secondo la rivendicazione 7 in cui il catalizzatore di fluorurazione é un composto di cromo trivalente e la quantità di cromo nel catalizzatore supportato é compresa tra 5 ed 15% in peso, preferibilmente tra 10 e 15%, calcolata come quantità del metallo sul peso del catalizzatore supportato finito.

Milano, 20 LUG. 1999

p. Ausimont S.p.A

SANA PATENTS

(Daniele Sama)

