



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101997900599235
Data Deposito	27/05/1997
Data Pubblicazione	27/11/1998

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	C		

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	01	G		

Titolo

PROCESSO PER LA PREPARAZIONE DI HCFC-123

DESCRIZIONE DELL'INVENZIONE INDUSTRIALE A NOME:

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

* * * * *

La presente invenzione riguarda la sintesi di HCFC-123 $C_2F_3H_2Cl$ a bassissimo contenuto di componenti insaturi indesiderati.

Più in particolare la presente invenzione si riferisce all'uso di uno specifico processo per la preparazione di HCFC-123 che porta al prodotto desiderato con bassissime quantità di CFC-1317 $CF_3-CF=CCl-CF_3$, e HCFC-1326 $CF_3-CH=CClCF_3$, detto processo avendo una selettività in prodotti utili non inferiore al 98%.

HCFC-123 è un idroclorofluorocarburo (HCFC) a basso ODP (basso impatto sulla riduzione dell'ozono) la cui produzione è pertanto di notevole interesse dal punto di vista industriale, per esempio come agente espandente per schiume polimeriche, come estinguente della fiamma e come fluido refrigerante in impianti di raffreddamento, ecc.

Per questi motivi i requisiti di purezza dell'HCFC-123 devono essere estremamente elevati: in particolare è desiderabile che esso non abbia un contenuto di più di 10 ppm di composti insaturi (collettivamente indicati qui di seguito con il nome di "olefine"), come $CF_2=CCl_2$ (CFC-1112a), C_4F_8HCl (HCFC-1326) e C_4F_7Cl (HFC-1317). Infatti questi composti ole-

27 MAG 1997

finici sono tossici e instabili. Se i processi che portano alla formazione di HCFC-123 portano ad un contenuto di olefine superiore al limite sopra indicato si devono utilizzare negli impianti industriali altre fasi che portino alla riduzione di detti composti.

Occorre notare che la separazione dell'HCFC-123 da queste olefine mediante distillazione frazionata è spesso estremamente difficile, pertanto è quasi impossibile ottenere la sopramenzionata purezza su scala industriale. Di conseguenza sono stati fatti notevoli sforzi per riuscire a trovare un modo efficace per purificare l'HCFC-123 a livello industriale.

Per esempio, è possibile trasformare dette olefine in prodotti saturi relativamente innocui (e/o più facilmente separabili). Nel brevetto giapponese JP 04/360.844, viene descritta l'idrogenazione catalitica del CFC-1317 contenuta nell'HCFC-123 per mezzo dell'idrogeno molecolare su un catalizzatore di platino.

Nel brevetto giapponese JP 05/32.567 viene descritto l'uso di cloro molecolare su carbone attivato per la clorurazione del CFC-1112a $CF_2=CCl_2$, contenuto nell'HCFC-123, ottenendo così HCFC-123 con un contenuto residuo di olefine di 18 ppm.

Nel brevetto USP 5.367.103 viene descritto l'uso di fluoro molecolare per rimuovere il CFC-1112a $CF_2=CCl_2$ da HCFC-123.

Un altro metodo che è frequentemente descritto nell'arte

nota è l'adsorbimento selettivo delle olefine per mezzo di adatti adsorbenti. Per esempio nel brevetto EP 511.612 il 1326 viene rimosso dall'HCFC-123 mediante adsorbimento su zeolite Y.

Pertanto ogni processo necessita almeno di uno stadio supplementare nel trattamento dell'HCFC-123 contaminato, talvolta anche non sufficiente ad ottenere la purezza desiderata.

Inoltre, l'HCFC-123, correntemente prodotto da percloro etilene e HF mediante un catalizzatore di fluorurazione, si veda ad esempio il brevetto USP 4.967.023, contiene quantità notevoli dei cosiddetti isomeri "asimmetrici" 123a e 123b, rispettivamente $CF_2Cl-CFHCl$ e CF_2H-CCl_2F , i quali sono indesiderati a causa della loro scarsa stabilità, e pertanto vengono trasformati in composti più facilmente separabili (si veda USP 5.414.167) oppure isomerizzati al CF_3-CH_2Cl che è termodinamicamente più stabile. Come si vede anche in questo processo viene richiesto almeno un trattamento supplementare del prodotto per la riduzione dei composti indesiderati.

Sono noti anche processi di dismutazione dell'HCFC-124 (C_2F_4HCl) a HFC-125 CF_3CF_2H e HCFC-123. Si veda ad esempio il brevetto USP 5.345.014. In questo brevetto non si menziona il contenuto in olefine nel 123 così ottenuto, pertanto questo brevetto non dà nessun insegnamento per quanto riguarda l'oggetto di questa invenzione.

Pertanto è di notevole interesse industriale avere a di-

G/

sposizione un processo dotato di elevata selettività, non inferiore al 98%, per preparare HCFC-123 il più possibile esente sia dalle olefine che dagli isomeri asimmetrici, eliminando così ulteriori trattamenti addizionali di purificazione.

La Richiedente ha inaspettatamente e sorprendentemente trovato che è possibile ottenere HCFC-123 contenente piccolissime quantità di olefine, minore di 10 ppm, e piccolissime quantità di 123a e 123b, se si utilizza il processo qui di seguito descritto.

Costituisce pertanto oggetto della presente invenzione l'uso di un processo per la preparazione di HCFC-123 con un contenuto di olefine minore di 10 ppm e piccolissime quantità di 123a e 123b mediante dismutazione di HCFC-124 in fase gas per contatto con un catalizzatore che consiste essenzialmente di cromo ossido a valenza tre (Cr_2O_3) supportato su alluminio fluoruro, a temperature comprese tra 150 e 260°C, preferibilmente 180 e 220°C e con tempi di contatto compresi fra 5-25 sec, preferibilmente 10-20 sec.

E' stato trovato che la temperatura è il parametro di reazione più importante, mentre il tempo di contatto ha comperativamente un effetto minore.

Più bassa è la temperatura nel range indicato, migliori saranno i risultati in termini di selettività globale, mentre la conversione è ovviamente migliore a temperature più elevate.

Il 124 che viene usato come reagente nella dismutazione viene a sua volta prodotto per fluorurazione del percloroetilene, quindi ha costi di produzione elevati. E' pertanto necessario che il processo di dismutazione abbia selettività a 123 e 125, maggiore o uguale del 98% per essere un processo industrialmente ed economicamente accettabile.

Inoltre dal punto di vista ambientale è preferibile avere elevata selettività dato che i sottoprodoti sono in gran parte costituiti da CFC di cui è ben noto l'effetto dannoso sull'ozono.

E' ben noto che lo smaltimento dei CFC richiede opportuni impianti di incenerimento dedicati.

Per fluoruro di alluminio, utilizzato come supporto, secondo la presente invenzione si intende il prodotto di fluorurazione dell'allumina, con un contenuto in fluoro non inferiore al 90%, preferibilmente non inferiore al 95%, dello stechiometrico. Preferibilmente la granulometria del supporto e suo precursore è adatta ad essere utilizzata in letto fluido.

Il supporto preferito è AlF_3 , al 100% in peso, preferibilmente nella forma gamma e/o beta.

L' AlF_3 può anche contenere la forma delta, generalmente fino al 30% in peso.

Il contenuto in Cr nel catalizzatore supportato generalmente varia tra l'1 e il 15% in peso, calcolato come Cr sul catalizzatore.

Per ossido di cromo supportato su AlF_3 , si intende ossido di Cr trivalente Cr_2O_3 ; durante l'attivazione ed il processo dell'invenzione, questo va in equilibrio con i reagenti trasformandosi parzialmente in ossifluoruro, fluoruro ed ossicloruro.

Il catalizzatore dell'invenzione è particolarmente adatto per essere utilizzato negli impianti a letto fluido.

La procedura generale preferita di preparazione del catalizzatore consiste nell'impregnare una determinata quantità di supporto con una soluzione concentrata di un sale solubile di Cr(III), per esempio il cloruro. Il volume della soluzione impregnante è pari o minore al volume dei pori del supporto, allo scopo di evitare l'adesione tra i granuli dello stesso. In particolare il catalizzatore viene preparato secondo l'esempio 7 del brevetto USP 5.345.014, qui incorporato integralmente per riferimento.

Il catalizzatore dell'invenzione mantiene una elevata attività nel tempo per cui non richiede frequenti processi di rigenerazione. Questi vengono effettuati secondo il metodo descritto nel brevetto USP 4.967.023, qui incorporato integralmente per riferimento.

I seguenti esempi vengono dati a titolo illustrativo ma non limitativo della presente invenzione.

ESEMPIO 1A - Preparazione del catalizzatore

Un campione di fluoruro d'alluminio avente granulometria

adatta ad un letto fluidizzato viene impregnato "a secco" con una soluzione acquosa concentrata di $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nella misura di 492 g di cloruro di cromo per 1000 g di fluoruro d'alluminio. Il catalizzatore così ottenuto viene calcinato a 400°C in flusso di azoto (ca 100 NL/h) per 10 ore, poi fluorurato a 360°C con HF anidro per 24 ore.

ESEMPIO 1B - Dismutazione di HCFC-124

300 cc del catalizzatore dell'esempio 1A vengono posti in un reattore tubolare di 50 mm, riscaldato elettricamente e dotato di setto poroso alla base. Alla temperatura di 240°C vengono alimentati al reattore 273 g/h (2 moli/h) di HCFC-124, realizzando così un tempo di contatto pari a ca 13 sec. I gas uscenti dal reattore vengono lavati in acqua per togliere tracce di acidità ed analizzati alla gas cromatografia GC con rilevatore HWD (termoconducibilità). La seguente analisi è rappresentativa dei risultati ottenuti:

HFC-125.	39.8% moli
HCFC-124	25.5
HCFC-123	33.4
Altri	1.3

La conversione del 124 è pari al 74,5% e la selettività globale del processo (125+123) è del 98%. La quantità di olefine (1112a+1326+1317) nei prodotti di reazione è troppo piccola per essere misurata direttamente, per cui l'analisi viene ripetuta via gas cromatografia/massa GC-MS. Si ottengono i se-

guenti risultati:

CFC-1112a 0.16 ppm

HCFC-1326 < 0.1 ppm

CFC-1317 < 0.1 ppm

Esempio 1C

La dismutazione di HCFC-124 dell'esempio 1B viene ripetuta in differenti condizioni di temperatura e tempo di contatto: i relativi risultati sono riassunti in Tab. 1.

Si può notare come non vi sia mai una quantità misurabile di olefine sino alla temperatura di 280°C, tuttavia a 280°C la selettività è minore del 98%.

Esempio 2

Si ripete l'esempio 1B a 320°C con una alimentazione di 124 di 1.3 moli/ora, realizzando così un tempo di contatto di ca. 17 sec. I risultati sono riportati nell'ultima colonna di Tab.1.

Come si può vedere la conversione di 124 aumenta e così il contenuto in olefine, mentre scende la selettività globale del processo.

TABELLA 1

Esempio	1C	1C	1B	1C	1C	1C	1C	2 cfr
Alim. 124 molli/H Temperatura, °C t contatto, sec	2.0 180 14.5	2.0 220 13.3	2.0 240 12.8	2.0 260 12.3	2.0 280 11.9	2.0 300 11.5	2.0 320 11.1	1.3 320 17.1
125 % moli	22.36	27.01	39.80	45.00	50.64	50.19	51.91	53.75
124	56.50	47.20	25.53	21.77	18.56	19.12	18.14	15.80
133	0.03	0.06	0.16	0.31	0.65	1.06	2.22	2.81
114	0.02	0.07	0.10	0.16	0.23	0.44	0.69	1.05
123a+b	0.01	0.02	0.02	0.08	0.03	0.03	0.03	0.00
123	21.06	25.47	33.36	31.39	27.90	26.24	22.00	20.11
1110	0.00	0.05	0.68	1.06	0.72	0.60	0.55	1.03
Altri	0.02	0.11	0.35	0.23	1.27	2.31	4.47	5.45
Conv. 124	43.50	52.80	74.47	78.23	81.44	80.88	81.86	84.20
Sel. 123+125	1.00	0.99	0.98	0.98	0.96	0.95	0.90	0.88
123a+b/123tot %	0.05	0.07	0.06	0.25	0.10	0.12	0.12	0.02
1112a, ppm	n.d.	n.d.	0.16	<0.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1317, ppm	n.d.	<0.5	<0.1	<0.1	<0.5	1	1.6	1.6
1326, ppm	n.d.	<0.5	<0.1	<0.1	4.2	9.5	11.4	11.4
olefine in 123 (ppm)	n.d.	<10	<10	<10	16	48		65

RIVENDICAZIONI

1. Processo per la preparazione di HCFC-123 con un contenuto di olefine minore di 10 ppm e piccolissime quantità di 123a e 123b mediante dismutazione di HCFC-124 in fase gas per contatto con un catalizzatore che consiste essenzialmente di cromo ossido a valenza tre (Cr_2O_3) supportato su alluminio fluoruro, a temperature comprese tra 150 e 260°C e con tempi di contatto compresi fra 5-25 sec.
2. Processo per la preparazione di HCFC-123 secondo la rivendicazione 1 in cui la temperatura è compresa tra 180 e 220°C e i tempi di contatto compresi fra 10-20 sec.
3. Processo per la preparazione di HCFC-123 secondo le rivendicazioni 1 e 2 in cui il fluoruro di alluminio è il prodotto di fluorurazione dell'allumina, con un contenuto in fluoro non inferiore al 90%, preferibilmente non inferiore al 95%, dello stechiometrico.
4. Processo per la preparazione di HCFC-123 secondo le rivendicazioni da 1 a 3 in cui il supporto è AlF_3 al 100% in peso nella forma gamma.
5. Processo per la preparazione di HCFC-123 secondo le rivendicazioni da 1 a 4 in cui l'ossido di cromo è in presenza di ossifluoruro, fluoruro ed ossicloruro.

Milano, 27 MAG. 1997

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

DS