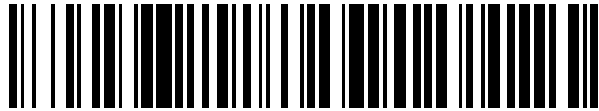


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 421**

51 Int. Cl.:

C07C 17/21 (2006.01)

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2009 E 09787978 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2013 EP 2318338**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de propeno que contiene flúor mediante fluoración en fase gaseosa**

30 Prioridad:

29.07.2008 US 84361 P
29.07.2008 US 84364

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

10.12.2013

73 Titular/es:

DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (100.0%)
Umeda Center Building 4-12, Nakazaki-Nishi 2-
chome Kita-ku
Osaka-shi Osaka 530-8323, JP

72 Inventor/es:

NOSE, MASATOSHI;
SUGIYAMA, AKINARI y
SUZUKI, ATSUSHI

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 433 421 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

Procedimiento para la preparación de propeno que contiene flúor mediante fluoración en fase gaseosa.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un propeno que contiene flúor representado por la fórmula química $CF_3CF=CX^1X^2$, en la que X^1 es un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro y X^2 es un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de hidrógeno.

10

Antecedentes de la técnica

Entre los propenos que contienen flúor representados por la fórmula química $CF_3CF=CX^1X^2$, en la que X^1 es un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro, y X^2 es un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de hidrógeno, el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno representado por $CF_3CF=CH_2$ (HFC-1234yf) es un compuesto utilizable como refrigerante. El propeno que contiene flúor representado por la fórmula química $CF_3CF=CCIX$, en la que X es un átomo de cloro, un átomo de flúor o un átomo de hidrógeno, es un producto intermedio que resulta útil para producir diversos tipos de fluorocarbonos.

15

20

Un ejemplo de los métodos conocidos actualmente para la preparación de propeno que contiene flúor representado por la fórmula química $CF_3CF=CX^1X^2$ es la fluoración directa del carbono en la posición alílica del propeno que presenta por lo menos un átomo de halógeno unido a un átomo de carbono unido en doble enlace (ver la literatura no de patentes (LNP) 1 y LNP2, a continuación). Sin embargo, debido a que SbF_3 se utiliza como agente fluorante en este método, resulta necesario un peso de más de un equivalente de SbF_3 , basado en átomos de flúor, por cada peso equivalente de propeno de partida. Esto provoca que el procedimiento no resulte económico e incurra en costes adicionales para el tratamiento de los residuos. Además, debido a que la reacción se lleva a cabo en una fase líquida, su manipulación resulta difícil. Adicionalmente, en caso de que se unan dos o más átomos de cloro a la posición alílica, al sustituir la totalidad de estos átomos de cloro por átomos de flúor, puede producirse la descomposición y reducirse notablemente el rendimiento hasta tan sólo 60% o menos, requiriendo una mejora del rendimiento. Además, la reacción en este método debe llevarse a cabo bajo la aplicación de presión y calentamiento, provocando que el procedimiento de tratamiento resulte complicado.

25

30

Respecto al compuesto representado por $CF_2CICF=CFCl$ (CFC-1214yb), existe un informe de que no el cloro en la posición alílica del propeno sino el cloro unido al átomo de carbono con doble enlace resulte sustituido preferentemente por flúor en la reacción de fluoración, de manera que se forma $CF_2CICF=CF_2$ (CFC-1215yc) (ver la literatura de patente (LPT) 1, a continuación).

35

En la actualidad existen muchos informes sobre los procedimientos de preparación de un propeno que contiene flúor representado por $CF_3CF=CCIX$, en la que X es Cl, H o F. Entre los ejemplos concretos de dichos procedimientos se incluyen, además del procedimiento para realizar la fluoración utilizando SbF_3 descrito anteriormente, un procedimiento en el que se somete propano que contiene flúor a deshidrohalogenación, un procedimiento en el que el propano que contiene flúor se somete a deshalogenación (es decir, eliminación de FCl o Cl_2), un procedimiento en el que un halógeno en el propeno que contiene flúor se disloca para formar un objetivo deseado, etc. Se informa de diversos métodos para producir $CF_3CF=CCl_2$ (CFC-1214ya), por ejemplo someter $CF_3CF_2CHCl_2$ (HCFC-225ca) a deshidrofluoración (ver LPT 2, LPT 3, etc.), sometiendo $CF_3CFClCCl_3$ (CFC-214bc) a deodoración (ver LNP 3), intercambiando cloro por flúor en $CF_3CCl=CCl_2$ (CFC-1213xa), $CF_3CCl=CFCl$ (CFC-1214xb), $CF_3CF=CFCl$ (CFC-1215yb) o material de partida similar utilizando un óxido de cromo en presencia de hexafluoropropileno (LNP 4), etc. Sin embargo, en estos métodos, la eliminación de halógeno se lleva a cabo tras la formación de propano, el número de etapas se incrementa y la eficiencia de utilización del halógeno se reduce indeseablemente. Ninguno de estos métodos consigue un rendimiento satisfactorio. En particular, en el método que comprende la etapa de dislocar halógenos, el sistema de reacción se complica debido a que participan muchos componentes en la reacción, resultando en un rendimiento muy bajo.

40

45

50

El documento WO 2008/054782 A da a conocer un procedimiento para producir una mezcla de compuestos fluorados que incluye $CF_3-CF=CH_2$, mediante la reacción de diferentes halopropenos ($CX_3CH_2CH_2X$, $CX_3CH=CH_2$ o $CX_2=CHCH_2X$, en los que cada X es independientemente F o Cl), con HF y Cl_2 , en presencia de un catalizador basado en el cromo.

55

Listado de referencias

60

Literatura de patentes

LPT 1: WO 2008/060612 A2

LPT 2: WO 2008/060614 A2

65

LPT 3: publicación de patente japonesa no examinada nº 1996-169850

Literatura no de patentes

LNP 1: Journal of the American Chemical Society 68:496-7, 1946.

LNP 2: Journal of the American Chemical Society 63:3478-9, 1941.

5 LNP 3: Bulletin de la Societe Chimique de France (6):920-4, 1986.

LNP 4: Journal of Fluorine Chemistry 50(1):77-87, 1990.

Sumario de la invención

10 Problema técnico

La presente invención se ha llevado a cabo debido a los problemas anteriormente indicados de los métodos de la técnica anterior y el objetivo principal ha sido proporcionar económicamente un nuevo procedimiento para la preparación de un propeno que contiene flúor representado por la fórmula química $CF_3CF=CX^1X^2$, en la que X^1 es un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro, y X^2 es un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de hidrógeno, bajo condiciones relativamente suaves con una rendimiento elevado.

Solución al problema

20 Se ha llevado a cabo una investigación exhaustiva para conseguir el objetivo anteriormente indicado. Como resultado, se ha descubierto que el propeno que contiene flúor objetivo representado por la fórmula química $CF_3CF=CX^1X^2$ puede producirse bajo condiciones relativamente suaves con un alto rendimiento mediante el procedimiento siguiente. Es decir, un propeno halogenado representado por la fórmula química $CClYZCF=CX^1X^2$, en la que X^1 es un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro, X^2 es un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de hidrógeno, e Y y Z pueden ser iguales o diferentes e individualmente indican un átomo de flúor o un átomo de cloro, se utiliza como material de partida y se hace reaccionar con HF anhidro en una fase gaseosa en presencia de un óxido de cromo o de un óxido de cromo fluorado a modo de catalizador de fluoración. De esta manera se ha llevado a cabo la presente invención.

30 Concretamente, la presente invención proporciona procedimientos para preparar un propeno que contiene flúor tal como posteriormente.

Ítem 1. Procedimiento para la preparación de un propeno que contiene flúor representado por la fórmula química $CF_3CF=CX^1X^2$, en la que X^1 es un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro, y X^2 es un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de hidrógeno,

comprendiendo el procedimiento la etapa de hacer reaccionar un propeno halogenado representado por la fórmula química $CClYZCF=CX^1X^2$, en la que X^1 y X^2 son iguales a los indicados anteriormente, e Y y Z pueden ser iguales o diferentes e individualmente indican un átomo de flúor o un átomo de cloro, con fluoruro de hidrógeno anhidro en una fase gaseosa en presencia de un óxido de cromo o un óxido de cromo fluorado a modo de catalizador de fluoración.

Ítem 2. Procedimiento según el Ítem 1, en el que el propeno halogenado representado por la fórmula química $CClYZCF=CX^1X^2$ es un compuesto representado por la fórmula química $CClYZCF=CH_2$, en la que Y e Z pueden ser iguales o diferentes e individualmente indican un átomo de flúor o un átomo de cloro.

Ítem 3. Procedimiento según el Ítem 1, en el que el propeno halogenado representado por la fórmula química $CClYZCF=CX^1X^2$ es un compuesto representado por la fórmula química $CClYZCF=CClX$, en la que X es un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de hidrógeno, e Y y Z pueden ser iguales o diferentes e indican individualmente un átomo de flúor o un átomo de cloro.

Ítem 4. Procedimiento según cualquiera de los Ítems 1 a 3, en el que el catalizador de fluoración es un óxido de cromo representado por la fórmula de composición CrO_m , en la que m se encuentra comprendida en el intervalo $1,5 < m < 3$, o un óxido de cromo fluorado obtenido mediante fluoración del óxido de cromo.

Ítem 5. Procedimiento según cualquiera de los Ítems 1 a 4, en el que la temperatura de reacción se encuentra comprendida en el intervalo de entre 120°C y 320°C.

En la presente invención, un propeno halogenado representado por la fórmula química $CClYZCF=CX^1X^2$, en la que X^1 es un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro, X^2 es un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de hidrógeno, e Y y Z pueden ser iguales o diferentes, e individualmente indican un átomo de flúor o un átomo de cloro, etc.

Los ejemplos de los propenos halogenados representados por la fórmula química mencionada anteriormente comprenden los compuestos representados por la fórmula química $CClYZCF=CH_2$, en la que Y y Z pueden ser iguales o diferentes e indican individualmente un átomo de flúor o un átomo de cloro; los compuestos representados

por la fórmula química $CClYZCF=CCIX$, en la que X es un átomo de flúor, un átomo de cloro, o un átomo de hidrógeno, e Y y Z pueden ser iguales o diferentes e indican individualmente un átomo de flúor o un átomo de cloro; etc.

5 Entre dichos propenos que contienen flúor, entre los ejemplos específicos de los propenos que contienen flúor representados por la fórmula química $CClYZCF=CH_2$ se incluyen $CF_2CICF=CH_2$ (HCFC-1233yf), $CFCl_2CF=CH_2$ (HCFC-1232yf), etc. Estos compuestos pueden producirse mediante, por ejemplo, el método dado a conocer en LNP 1 indicada anteriormente. Entre estos compuestos puede producirse HCFC-1233yf mediante, por ejemplo, la eliminación del fluoruro de hidrógeno de $CF_2CICF_2CH_3$ (HCFC-244cc) utilizando KOH en presencia de un catalizador de transferencia de fases (tal como Aliquat 336 ($N^+(CH_3)(n-OC)_3 \cdot Cl^-$)).

10 Entre los ejemplos específicos de propenos que contienen flúor representados por la fórmula química $CClYZCF=CCIX$ se incluyen $CF_2CICF=CCl_2$ (CFC-1213ya), $CFCl_2CF=CCl_2$ (CFC-1212ya), $CF_2CICF=CFCl$ (CFC-1214yb), etc. Entre estos compuestos, por ejemplo $CF_2CICF=CCl_2$ (CFC-1213ya) y $CF_2CICF=CFCl$ (CFC-1214yb) pueden producirse fácilmente mediante, por ejemplo, la utilización de $CF_2CICF_2CHCl_2$ (HCFC-224ca) y CF_2CICF_2CHFCl (HCFC-225cb), respectivamente, a modo de material de partida, y eliminando el fluoruro de hidrógeno de estos materiales utilizando KOH en presencia de un catalizador de transferencia de fases (por ejemplo Aliquat 336 ($N^+(CH_3)(n-OC)_3 \cdot Cl^-$)). $CFCl_2CF=CCl_2$ (CFC-1212ya) puede producirse fácilmente mediante, por ejemplo, un procedimiento dado a conocer en la publicación de patente japonesa no examinada nº 1989-298188, "Phosphorus and Sulfur and the Related Elements 11(3):373-81, 1981", etc.

15 En el procedimiento de la presente invención, resulta necesario hacer reaccionar un propeno halogenado representado por la fórmula química $CClYZCF=CX^1X^2$, en la que X^1 , X^2 , Y y Z son iguales a los indicados anteriormente, con fluoruro de hidrógeno anhidro en una fase gaseosa en presencia de un óxido de cromo o un óxido de cromo fluorado a modo de catalizador de fluoración. En este método, mediante la utilización de las condiciones de reacción indicadas posteriormente, el propeno que contiene flúor objetivo representado por la fórmula química $CF_3CF=CX^1X^2$, en la que X^1 es un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro, y X^2 es un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de hidrógeno, puede obtenerse bajo condiciones de reacción relativamente suaves con un rendimiento elevado.

20 Entre los catalizadores de fluoración utilizados en la presente invención, el catalizador preferente es un óxido de cromo, por ejemplo, representado por la fórmula de composición CrO_m , en la que m se encuentra preferentemente comprendido en el intervalo $1,5 < m < 3$, más preferentemente $1,8 \leq m \leq 2,5$, y particularmente preferentemente $2,0 \leq m \leq 2,3$.

25 A continuación se describe un ejemplo de procedimiento de preparación del óxido de cromo.

30 En primer lugar, se mezcla una solución acuosa de sal de cromo (nitrato de cromo, cloruro de cromo, alúmina de cromo, sulfato de cromo, etc.) con amonio acuoso para formar un precipitado de hidróxido de cromo. Por ejemplo, el precipitado de hidróxido de cromo puede obtenerse mediante la adición de amonio acuoso al 10% a una solución de nitrato de cromo al 5,7% gota a gota en una cantidad de entre 1 y 1,2 equivalentes en peso de amonio por cada equivalente en peso de nitrato de cromo. Las propiedades del hidróxido de cromo pueden controlarse mediante modificación de la velocidad de reacción durante la precipitación. Resulta preferente una velocidad de reacción más alta, debido a que puede incrementarse la actividad catalítica mediante el incremento de la velocidad de reacción. La velocidad de reacción varía dependiendo de la temperatura de la solución de reacción, del procedimiento de mezcla del amonio acuoso (velocidad de mezcla), de las condiciones de agitación y similares. Por lo tanto, la velocidad de reacción puede ajustarse convenientemente mediante el control de estas condiciones.

35 El precipitado se filtra, se lava y se seca. El secado puede llevarse a cabo mediante, por ejemplo, secado al aire a una temperatura de entre aproximadamente 70°C y 200°C, preferentemente de aproximadamente 120°C, durante aproximadamente 1 a 100 horas, preferentemente durante aproximadamente 12 horas. El producto en este estado se denomina en la presente memoria "estado de hidróxido de cromo".

40 A continuación, el producto seco se desintegra en partículas pequeñas. Preferentemente se ajusta la velocidad de precipitación de manera que la densidad de los polvos desintegrados (por ejemplo con un tamaño de partícula no superior a 1.000 μm y 95% de los polvos con tamaños de entre 46 y 1.000 μm) se encuentre comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 0,6 y 1,1 g/ml, preferentemente en el intervalo de entre aproximadamente 0,6 y 1,0 g/ml. Con una densidad de los polvos inferior a 0,6 g/ml, la concentración de los gránulos resultantes será indeseablemente baja. Por otra parte, con una densidad de los polvos superior a 1,1 g/ml, la actividad catalítica será baja y los gránulos presentarán una tendencia a fracturarse. El área específica de los polvos preferentemente puede ser de aproximadamente 100 m^2/g o superior, y más preferentemente de aproximadamente 120 m^2/g o más, tras desgasificar a 200°C durante 80 minutos. El límite superior del área específica es, por ejemplo, de aproximadamente 220 m^2/g . En la presente memoria, el área específica se mide mediante el método BET.

45 En caso necesario, se mezcla no más de aproximadamente 3% en peso de grafito en los polvos de hidróxido de cromo obtenidos de esta manera. La mezcla resultante se conforma en gránulos utilizando un aparato tableteador.

El tamaño de los gránulos puede ser de aproximadamente 3,0 mm de diámetro y de aproximadamente 3,0 mm de altura. Los gránulos preferentemente pueden presentar una resistencia compresiva (resistencia del gránulo) de aproximadamente 210 ± 40 kg/cm². En el caso de que la resistencia compresiva sea indebidamente elevada, se reduce la eficiencia de contacto del gas, reduciendo la actividad catalítica y los gránulos pueden fracturarse fácilmente. Por otra parte, en el caso de que la resistencia compresiva sea indebidamente reducida, los gránulos resultantes son susceptibles de formar polvos, provocando que la manipulación de los mismos resulte difícil.

Los gránulos resultantes se cuecen en una atmósfera inerte, por ejemplo bajo un flujo de gas nitrógeno, proporcionando óxido de cromo amorfo. La temperatura de cocción preferentemente no es inferior a 360°C. Sin embargo, debido a que el óxido de cromo se cristaliza a temperaturas extremadamente altas, resulta deseable que la temperatura de cocción se fije en la temperatura más alta posible dentro del intervalo en que pueda evitarse la cristalización del óxido de cromo. Por ejemplo, los gránulos pueden cocerse a una temperatura de entre aproximadamente 380°C y 460°C, preferentemente de aproximadamente 400°C, durante aproximadamente 1 a 5 horas, preferentemente durante aproximadamente 2 horas.

El óxido de cromo horneado puede presentar un área específica no inferior a aproximadamente 170 m²/g, preferentemente no inferior a aproximadamente 180 m²/g, y más preferentemente no inferior a aproximadamente 200 m²/g. El límite superior del área específica generalmente es de aproximadamente 240 m²/g, y preferentemente de aproximadamente 220 m²/g. En el caso de que el área específica sea superior a 240 m²/g, la actividad catalítica resulta ser elevada pero la tasa de deterioro se incrementa. En el caso de que el área específica sea inferior a 170 m²/g, la actividad catalítica resulta indeseablemente baja.

Puede prepararse óxido de cromo fluorado mediante el método dado a conocer en la publicación de patente japonesa no examinada nº 1993-146680. Por ejemplo, puede prepararse óxido de cromo fluorado sometiendo el óxido de cromo obtenido mediante el método anteriormente indicado a fluoración (tratamiento con HF) utilizando fluoruro de hidrógeno. La temperatura de fluoración puede seleccionarse convenientemente dentro de un intervalo en el que el agua generada no se condense (por ejemplo aproximadamente 150°C a 0,1 MPa) y el límite superior puede encontrarse a una temperatura a la que el catalizador no cristalice debido al calor de reacción. No existe limitación a la presión durante la fluoración, aunque ésta preferentemente se lleva a cabo a la misma presión a la que se utilizará el catalizador en la reacción catalítica. La temperatura de fluoración se encuentra comprendida, por ejemplo, en el intervalo de entre aproximadamente 100°C y 460°C.

El área de catalizador se reduce como resultado de la fluoración. Sin embargo, el catalizador habitualmente muestra una actividad más alta cuanto más grande es el área específica. El área específica del catalizador tras la fluoración preferentemente es de entre aproximadamente 25 y 130 m²/g, y más preferentemente de entre aproximadamente 40 y 100 m²/g, aunque no se encuentra limitada a los intervalos anteriormente indicados.

La reacción de fluoración del óxido de cromo puede llevarse a cabo suministrando fluoruro de hidrógeno a un recipiente de reacción que contiene óxido de cromo, antes de la reacción de fluoración de un compuesto de propeno halogenado indicado posteriormente. Tras fluorar el óxido de cromo mediante este método, la reacción de fluoración del compuesto de propeno halogenado se continúa suministrando el compuesto de propeno halogenado, que es un material de partida, al recipiente de reacción.

No existe limitación del grado de fluoración y puede utilizarse convenientemente, por ejemplo, un catalizador fluorado que presente un contenido de flúor de entre aproximadamente 10% y 30% en peso.

Además, los catalizadores basados en cromo amorfo dados a conocer en la publicación de patente japonesa no examinada nº 1999-171806 también pueden utilizarse en la presente invención como catalizadores de óxido de cromo o catalizadores de óxido de cromo fluorado. Concretamente, estos catalizadores comprenden un compuesto de cromo amorfo como componente principal, al que se añade por lo menos un elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste de indio, galio, cobalto, níquel, cinc y aluminio, en el que el número de valencia medio del cromo en el compuesto de cromo no es inferior a +3,5 y no es superior a +5,0.

Los catalizadores de fluoración anteriormente indicados, es decir, un óxido de cromo u óxido de cromo fluorado también puede soportarse sobre un portador, tal como alúmina, carbono activado, etc.

En la presente invención, la reacción generalmente puede llevarse a cabo simplemente suministrando los materiales de partida, es decir, un propeno halogenado representado por la fórmula química $CClYZCF=CX^1X^2$ y fluoruro de hidrógeno (HF), al recipiente de reacción que contiene el catalizador de fluoración dentro del mismo.

Observar que los materiales de partida anteriormente indicados pueden suministrarse directamente al recipiente de reacción o pueden diluirse con nitrógeno, helio, argón y gases inertes similares.

Con el fin de mantener la actividad catalítica a largo plazo, los materiales de partida anteriormente indicados pueden suministrarse al recipiente de reacción con oxígeno. En este caso, la cantidad de oxígeno suministrada generalmente es de entre aproximadamente 0,1% y 20% molar, y preferentemente de entre aproximadamente 0,1%

y 5% molar, con respecto al número total de moles del propeno halogenado y fluoruro de hidrógeno que se utilizan como materiales de partida.

La proporción entre el propeno halogenado representado por la fórmula química $\text{CClYZCF}=\text{CX}^1\text{X}^2$ y el fluoruro de hidrógeno puede determinarse basándose en el número de átomos de cloro unidos al átomo de carbono en la posición alílica del propeno halogenado, es decir, el átomo de carbono contiguo al doble enlace y al que se encuentran unidos Y y Z. Concretamente, mediante la utilización del número de átomos de cloro unidos al átomo de carbono en la posición alílica del compuesto de propeno como base, puede suministrarse fluoruro de hidrógeno en una cantidad de uno o más equivalentes en peso de fluoruro de hidrógeno por cada equivalente en peso del propeno halogenado. Basándose en el número de átomos de cloro unidos al átomo de carbono en la posición alílica del compuesto de propeno puede suministrarse generalmente fluoruro de hidrógeno en una cantidad de entre aproximadamente 1 y 4 equivalentes en peso de fluoruro de hidrógeno por cada equivalente del propeno halogenado.

No existe limitación a la forma del recipiente de reacción utilizado en la reacción de fluoración y entre los ejemplos de recipientes de reacción utilizables se incluyen un recipiente de reacción adiabática en el que se introduce un catalizador, un recipiente de reacción multitubular que se enfría utilizando un medio de enfriamiento, etc. Resulta preferible que el recipiente de reacción se forme de un material resistente a la acción corrosiva del fluoruro de hidrógeno, tal como HASTELLOY[®], INCONEL[®] y MONEL[®].

La temperatura de la reacción de fluoración preferentemente es de entre aproximadamente 120°C y 320°C, y más preferentemente de entre aproximadamente 150°C y 250°C como temperatura dentro del recipiente de reacción. A una temperatura de reacción mayor que el límite superior de dicho intervalo de temperaturas, se incrementa la cantidad del producto de reacción altamente fluorado, reduciendo la selectividad de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CX}^1\text{X}^2$. A una temperatura de reacción menor al límite inferior de dicho intervalo de temperaturas, la tasa de conversión del material de partida se reduce indeseablemente.

No existe limitación a la presión durante la reacción y ésta puede llevarse a cabo bajo presión atmosférica (presión ordinaria) o aplicando presión. Concretamente, la reacción de fluoración de la presente invención puede llevarse a cabo bajo presión atmosférica (0,1 MPa), aunque también puede llevarse a cabo bajo la aplicación de una presión no superior a aproximadamente 1,0 MPa.

No existe ninguna limitación particular al tiempo de reacción, y puede seleccionarse de manera que el tiempo de contacto, representado por W/F_0 , es decir, la proporción entre el peso de catalizador utilizado W (g) respecto al caudal total F_0 (caudal: cm^3/s a 0°C y 0,1 MPa) de los gases de materiales de partida (es decir, el propeno halogenado y el fluoruro de hidrógeno) que se suministran al sistema de reacción, es generalmente de entre aproximadamente 1 y 15 $\text{g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$, y preferentemente de entre aproximadamente 2 y 8 $\text{g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$.

En la salida del recipiente de reacción, se obtiene un producto de reacción que contiene un compuesto representado por la fórmula química $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CX}^1\text{X}^2$, en la que X^1 y X^2 son iguales a los indicados anteriormente. Concretamente, al utilizar un propeno que contiene flúor representado por la fórmula química $\text{CClYZCF}=\text{CH}_2$ como material de partida, puede obtenerse un producto de reacción que contiene $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf). Al utilizar $\text{CFCl}_2\text{CF}=\text{CCl}_2$ (CFC-1212ya) como material de partida puede obtenerse un producto de reacción que contiene $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CCl}_2$ (CFC-1214ya). Al utilizar $\text{CF}_2\text{ClCF}=\text{CCl}_2$ (CFC-1213ya) como material de partida puede obtenerse un producto de reacción que contiene $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CCl}_2$ (CFC-1214ya). Al utilizar $\text{CF}_2\text{ClCF}=\text{CFCl}$ (CFC-1214ya) como material de partida, puede obtenerse un producto de reacción que contiene $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCl}$ (CFC-1215yb). Al utilizar $\text{CF}_2\text{ClCF}=\text{CClH}$ (HCFC-1223yd) como material de partida puede obtenerse un producto de reacción que contiene $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CClH}$ (HCFC-1224yd).

El producto de reacción puede recogerse tras purificarse mediante destilación u otro método, o puede suministrarse directamente a la etapa siguiente. Además, puede devolverse el material de partida no reaccionado al recipiente de reacción tras el aislamiento y la purificación, de manera que pueda utilizarse nuevamente como material de partida. Tal como se ha indicado anteriormente, mediante el reciclado del material de partida no reaccionado, aunque la tasa de conversión del material de partida sea baja, puede mantenerse una elevada productividad.

Efectos ventajosos de la invención

El procedimiento de producción de la presente invención proporciona un propeno que contiene flúor representado por la fórmula química $\text{CF}^3\text{CF}=\text{CX}^1\text{X}^2$, en la que X^1 y X^2 son iguales a los indicados anteriormente, con un rendimiento elevado bajo condiciones relativamente suaves sin requerir una etapa de tratamiento complicado y de gestión de residuos atribuible a la utilización de un agente fluorante, etc.

Descripción de las formas de realización

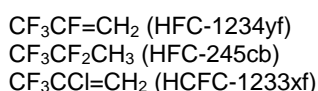
La presente invención se explica con mayor detalle a continuación haciendo referencia a los ejemplos.

Ejemplo 1

Se introdujo un catalizador (9,0 g, contenido de flúor de aproximadamente 15,0% en peso) obtenido mediante fluoración de un óxido de cromo representado por la fórmula de composición $\text{CrO}_{0,2}$, en un recipiente de reacción tubular realizado en HASTELLOY® con un diámetro interior de 15 mm y una longitud de 1 m. Este tubo de reacción se mantuvo a presión atmosférica (0,1 MPa) y a una temperatura de 250°C. Se suministró fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro al recipiente de reacción a un caudal de 60 cm³/min (a 0°C y 0,1 MPa; este valor se aplica también a los ejemplos siguientes) durante una hora. A continuación, se suministró $\text{CF}_2\text{ClCF}=\text{CH}_2$ (HCFC-1233yf) sustancialmente puro a un caudal de 30 cm³/min y se bajó la temperatura del recipiente de reacción a 200°C. La proporción molar de HF a HCFC-1233yf era de 2 y el tiempo de contacto (W/F_0) era de 6,0 g·s/cm³. Una hora después de alcanzar la temperatura de reacción un punto predeterminado, se analizó un flujo de salida del recipiente de reacción mediante cromatografía de gases.

La Tabla 1 muestra los resultados.

Las fórmulas de composición de los productos resultantes son las siguientes:

**Ejemplo 2**

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que la cantidad de catalizador era de 12,0 g, el caudal de fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro se modificó a 90 cm³/min y se modificó la temperatura de reacción. La proporción molar de HF a HCFC-1233yf era de 3 y el tiempo de contacto (W/F_0) era de 6,0 g·s/cm³. La Tabla 1 muestra los resultados del análisis.

Ejemplo 3

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que se modificó la cantidad de catalizador utilizado a 12,0 g y se modificó la temperatura de reacción. La proporción molar de HF a HCFC-1233yf era de 2 y el tiempo de contacto (W/F_0) era de 8,0 g·s/cm³. La Tabla 1 muestra los resultados del análisis.

Ejemplo 4

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que se modificó la cantidad de catalizador a 6,0 g y se modificó la temperatura de reacción. La proporción molar de HF a HCFC-1233yf era de 2 y el tiempo de contacto (W/F_0) era de 4,0 g·s/cm³. La Tabla 1 muestra los resultados del análisis.

Ejemplo comparativo 1

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto en que se modificó la temperatura de reacción a 350°C. La proporción molar de HF a HCFC-1233yf era de 3 y el tiempo de contacto (W/F_0) era de 6,0 g·s/cm³. La Tabla 1 muestra los resultados del análisis.

Tabla 1

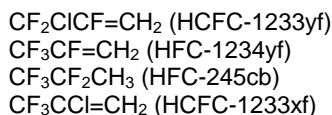
	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. comp. 1
Temperatura de reacción (°C)	200	202	179	252	350
Tasa de conversión (%) de HCFC-1233yf	94,8	96,8	93,2	98,9	100
Selectividad de producto (%)					
HFC-1234yf	98,1	96,5	99,4	92,6	67,5
HFC-245cb	1,8	3,4	0,5	5,9	19,5
HCFC-1233xf				1,3	8,9
Otros	0,1	0,1	0,1	0,2	4,1

Ejemplo 5

Se introdujo un catalizador (12,5 g, contenido de flúor de aproximadamente 15,0% en peso) obtenido mediante fluoración de un óxido de cromo representado por la fórmula de composición $\text{CrO}_{0,2}$ en un recipiente de reacción tubular realizado en HASTELLOY® que presentaba un diámetro interior de 15 mm y una longitud de 1 m. Se mantuvo este tubo de reacción a presión atmosférica (0,1 MPa) y a una temperatura de 250°C. Se suministró fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro al recipiente de reacción a un caudal de 120 cm³/min durante una hora. A

continuación, se suministró $\text{CFCl}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ (HCFC-1232yf) a un caudal de $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ y se modificó la temperatura del recipiente de reacción a 201°C . La proporción molar de HF a HCFC-1232yf era de 4 y el tiempo de contacto (W/F_0) era de $5,0 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$. Una hora después de que la temperatura de reacción alcanzase un punto predeterminado, se analizó un flujo de salida del recipiente de reacción mediante cromatografía de fases. La Tabla 2 muestra los resultados.

Las fórmulas de composición de los productos de reacción son las siguientes:



Ejemplo 6

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el ejemplo 5, excepto en que se modificó la cantidad de catalizador utilizada a $20,0 \text{ g}$ y se modificó la temperatura de reacción. La proporción molar de HF a HCFC-1232yf era de 4 y el tiempo de contacto (W/F_0) era de $8,0 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$. La Tabla 2 muestra los resultados del análisis.

Ejemplo 7

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el ejemplo 5, excepto en que se modificó la cantidad de catalizador utilizada a $10,0 \text{ g}$ y se modificó la temperatura de reacción. La proporción molar de HF a HCFC-1232yf era de 4 y el tiempo de contacto (W/F_0) era de $4,0 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$. La Tabla 2 muestra los resultados del análisis.

Tabla 2

	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Temperatura de reacción ($^\circ\text{C}$)	201	182	251
Tasa de conversión (%) de HCFC-1232yf	97,8	98,4	99,0
Selectividad de producto (%)			
HCFC-1233yf	2,1	3,9	0,6
HFC-1234yf	96,9	95,6	92,5
HFC-245cb	0,9	0,5	5,9
HCFC-1233xf			0,8
Otros	0,1		0,2

Ejemplo 8

Se introdujo un catalizador ($7,5 \text{ g}$, contenido de flúor de aproximadamente $15,0\%$ en peso) obtenido mediante fluoración de un óxido de cromo representado por la fórmula de composición $\text{CrO}_{0,2}$ en un recipiente de reacción tubular realizado en HASTELLOY[®] que presentaba un diámetro interior de 15 mm y una longitud de 1 m . Se mantuvo este tubo de reacción a presión atmosférica ($0,1 \text{ MPa}$) y a una temperatura de 250°C . Se suministró fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro al recipiente de reacción a un caudal de $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ durante una hora. Después, se suministró $\text{CF}_2\text{CICF}=\text{CCl}_2$ (CFC-1213ya) sustancialmente puro a un caudal de $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ y se modificó la temperatura del recipiente de reacción a 200°C . La proporción molar de HF a CFC-1213ya era de 2 y el tiempo de contacto (W/F_0) era de $5,0 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$. Una hora después de que la temperatura de reacción alcanzase un punto predeterminado, se analizó un flujo de salida del recipiente de reacción mediante cromatografía de fases. La Tabla 3 muestra los resultados.

Las fórmulas de composición de los productos de reacción son las siguientes:



Ejemplo 9

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el ejemplo 8, excepto en que se modificó la cantidad de catalizador utilizada a $10,0 \text{ g}$ y se modificó el caudal de fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro suministrado a 90

cm³/min. La proporción molar de HF a CFC-1213ya era de 3 y el tiempo de contacto (W/F₀) era de 5,0 g-s/cm³. La Tabla 3 muestra los resultados del análisis.

Ejemplo 10

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el ejemplo 8, excepto en que se modificó la cantidad de catalizador utilizada a 9,0 g y se modificó la temperatura de reacción. La proporción molar de HF a CFC-1213ya era de 2 y el tiempo de contacto (W/F₀) era de 6,0 g-s/cm³. La Tabla 3 muestra los resultados del análisis.

Ejemplo 11

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el ejemplo 8, excepto en que se modificó la cantidad de catalizador utilizada a 10,5 g y se modificó la temperatura de reacción. La proporción molar de HF a CFC-1213YA era de 2 y el tiempo de contacto (W/F₀) era de 7,0 g-s/cm³. La Tabla 3 muestra los resultados del análisis.

Ejemplo 12

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el ejemplo 8, excepto en que se modificó la cantidad de catalizador utilizada a 6,0 g y se modificó la temperatura de reacción. La proporción molar de HF a CFC-1213ya era de 2 y el tiempo de contacto (W/F₀) era de 4,0 g-s/cm³. La Tabla 3 muestra los resultados del análisis.

Ejemplo 13

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el ejemplo 8, excepto en que se modificó la cantidad de catalizador utilizada a 5,0 g, se modificó el caudal de fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro a 90 cm³/min y se modificó la temperatura de reacción. La proporción molar de HF a CFC-1213ya era de 3 y el tiempo de contacto (W/F₀) era de 2,5 g-s/cm³. La Tabla 3 muestra los resultados del análisis.

Ejemplo comparativo 2

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el ejemplo 9, excepto en que se modificó la temperatura de reacción a 350°C. La proporción molar de HF a CFC-1213ya era de 3 y el tiempo de contacto (W/F₀) era de 5,0 g-s/cm³. La Tabla 3 muestra los resultados del análisis.

Tabla 3

	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. comp. 2
Temperatura de reacción (°C)	200	201	181	162	249	276	350
Tasa de conversión (%) de CFC-1213ya	98,8	99,3	97,8	95,7	99,9	100	100
Selectividad de producto (%)							
CFC-1214ya	94,4	92,1	95,9	97,6	91,2	81,4	38,6
HCFC-225eb	1,0	1,3	1,7	1,1	0,2		
CFC-1215yb	3,5	4,7	1,9	1,0	2,4	1,5	1,2
HCFC-226ea	0,2	0,4	0,1		0,5	3,7	5,8
HFC-227ea	0,4	0,9	0,2	0,1	2,1	4,1	17,3
FC-1216yc	0,2	0,3			2,0	4,0	18,6
CFC-216cb					0,3	2,2	4,5
CFC-1213xa	0,1	0,1			1,2	2,8	9,4
Otros	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,3	4,6

Ejemplo 14

Se introdujo un catalizador (10,0 g, contenido de flúor de aproximadamente 15,0% en peso) obtenido mediante fluoración de un óxido de cromo representado por la fórmula de composición CrO_{0,2}, en un recipiente de reacción tubular realizado en HASTELLOY[®] que presentaba un diámetro interior de 15 mm y una longitud de 1 m. Se mantuvo este tubo de reacción a presión atmosférica (0,1 MPa) y a una temperatura de 250°C. Se suministró fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro al recipiente de reacción a un caudal de 120 cm³/min durante una hora. Después, se suministró CFC₁₂CF=CCl₂ (CFC-1212ya) sustancialmente puro a un caudal de 30 cm³/min y se modificó la temperatura del recipiente de reacción a 200°C. La proporción molar de HF a CFC-1212ya era de 4 y el tiempo de contacto (W/F₀) era de 4,0 g-s/cm³. Una hora después de que la temperatura de reacción alcanzarse un punto predeterminado se analizó un flujo de salida del recipiente de reacción mediante cromatografía de gases. La Tabla 4 muestra los resultados.

Las fórmulas de composición de los productos de reacción eran las siguientes:

$\text{CF}_2\text{CICF}=\text{CCl}_2$ (CFC-1213ya)
 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CCl}_2$ (CFC-1214ya)
 $\text{CF}_3\text{CHF}(\text{CF}_2)\text{Cl}$ (HCFC-225eb)
 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCl}$ (CFC-1215yb)
 $\text{CF}_3\text{CHF}(\text{CF}_2)\text{Cl}$ (HCFC-226ea)
 $\text{CF}_3\text{CHF}(\text{CF}_3)$ (HFC-227ea)
 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ (FC-1216yc)
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFCl}_2$ (CFC-216cb)
 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CCl}_2$ (CFC-1213xa)

Ejemplo 15

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el ejemplo 14, excepto en que se modificó la cantidad de catalizador utilizada a 14,0 g y se modificó el caudal de fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro a 180 cm³/min. La proporción molar de HF a CFC-1212 ya era de 6 y el tiempo de contacto (W/F₀) era de 4,0 g·s/cm³. La Tabla 4 muestra los resultados del análisis.

Ejemplo 16

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el ejemplo 14, excepto en que se modificó la cantidad de catalizador utilizada a 15,0 g y se modificó la temperatura de reacción. La proporción molar de HF a CFC-1212ya era de 4 y el tiempo de contacto (W/F₀) era de 6,0 g·s/cm³. La Tabla 4 muestra los resultados del análisis.

Ejemplo 17

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el ejemplo 14, excepto en que se modificó la cantidad de catalizador utilizada a 7,5 g y se modificó la temperatura de reacción. La proporción molar de HF a CFC-1212ya era de 4 y el tiempo de contacto (W/F₀) era de 3,0 g·s/cm³. La Tabla 4 muestra los resultados del análisis.

Ejemplo comparativo 3

Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el ejemplo 15, excepto en que se modificó la temperatura de reacción a 349°C. La proporción molar de HF a CFC-1212ya era de 6 y el tiempo de contacto (W/F₀) era de 4,0 g·s/cm³. La Tabla 4 muestra los resultados del análisis.

Tabla 4

	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17	Ej. comp. 3
Temperatura de reacción (°C)	200	200	177	248	350
Tasa de conversión (%) de CFC-1212ya	97,8	99,1	96,4	99,4	100
Selectividad de producto (%)					
CFC-1213ya	4,4	4,8	9,3	0,2	
CFC-1214ya	89,2	86,5	88,5	88,3	49,5
HCFC-225eb	1,2	1,8	0,9	0,2	
CFC-1215yb	3,8	4,5	0,8	1,2	1,0
HCFC-226ea	0,3	0,6	0,1	1,8	7,8
HFC-227ea	0,5	1,0	0,2	3,3	11,8
FC-1216yc	0,2	0,4	0,1	3,4	17,1
CFC-216cb				0,3	3,2
CFC-1213XA	0,1	0,1		0,9	4,8
Otros	0,3	0,3	0,1	0,4	4,8

Ejemplo 18

Se introdujo un catalizador (7,5 g, contenido de flúor de aproximadamente 15,0% en peso) obtenido mediante fluoración de un óxido de cromo representado por la fórmula de composición CrO_{0,2}, en un recipiente de reacción tubular realizado en HASTELLOY[®] que presentaba un diámetro interior de 15 mm y una longitud de 1 m. Se mantuvo este tubo de reacción a presión atmosférica (0,1 MPa) y a una temperatura de 250°C. Se suministró fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro al recipiente de reacción a un caudal de 60 cm³/min durante una hora. Después, se suministró CF₂CICF=CFCl (CFC-1214yb) sustancialmente puro a un caudal de 30 cm³/min y se modificó la temperatura del recipiente de reacción a 200°C. La proporción molar de HF a CFC-1214ya era de 2 y el tiempo de contacto (W/F₀) era de 5,0 g·s/cm³. Una hora después de que la temperatura de reacción alcanzase un punto predeterminado se analizó un flujo de salida del recipiente de reacción mediante cromatografía de gases. La Tabla 5 muestra los resultados.

Las fórmulas de composición de los productos de reacción son las siguientes:

- 5 $CF_3CF=CFCl$ (CFC-1215yb)
- $CF_3CHFClCF_2Cl$ (HCFC-226ea)
- $CF_3CF=CF_2$ (FC-1216yc)
- $CF_3CHFClCF_3$ (HFC-227ea)
- $CF_3CCl=CFCl$ (CFC-1214xb)

Ejemplo 19

10 Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el ejemplo 18, excepto en que se modificó la cantidad de catalizador utilizada a 10,0 g y se modificó el caudal suministrado de fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro a 90 cm³/min. La proporción molar de HF a CFC-1214yb era de 3 y el tiempo de contacto (W/F₀) era de 5,0 g·s/cm³. La Tabla 5 muestra los resultados del análisis

Ejemplo 20

15 Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el ejemplo 18, excepto en que se modificó la cantidad de catalizador utilizada a 10,5 g y se modificó la temperatura de reacción. La proporción molar de HF a CFC-1214yb era de 2 y el tiempo de contacto (W/F₀) era de 7,0 g·s/cm³. La Tabla 5 muestra los resultados del análisis

Ejemplo 21

20 Se llevó a cabo un experimento de la misma manera que en el ejemplo 18, excepto en que se modificó la cantidad de catalizador utilizada a 6,0 g y se modificó la temperatura de reacción. La proporción molar de HF a CFC-1214yb era de 2 y el tiempo de contacto (W/F₀) era de 4,0 g·s/cm³. La Tabla 5 muestra los resultados del análisis

Tabla 5

	Ej. 18	Ej. 19	Ej. 20	Ej. 21
Temperatura de reacción (°C)	200	199	175	251
Tasa de conversión (%) de CFC-1214yb	98,4	99,0	96,6	99,8
Selectividad de producto (%)				
CFC-1215yb	94,8	91,8	96,6	90,3
HCFC-226ea	0,9	1,5	1,4	2,4
FC-1216yc	2,9	4,7	1,7	3,2
HFC-227ea	1,2	1,8	0,2	2,6
CFC-1214xb	0,1	0,1		1,3
Otros	0,1	0,1	0,1	0,2

30

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de un propeno que contiene flúor representado por la fórmula química $CF_3CF=CX^1X^2$, en la que X^1 es un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro y X^2 es un átomo de flúor, un átomo de cloro, o un átomo de hidrógeno;
- 10 comprendiendo el procedimiento la etapa de hacer reaccionar un propeno halogenado representado por la fórmula química $CClYZCF=CX^1X^2$, en la que X^1 y X^2 son iguales a los indicados anteriormente, e Y y Z son iguales o diferentes e indican individualmente un átomo de flúor o un átomo de cloro, con fluoruro de hidrógeno anhídrido en una fase gaseosa en presencia de un óxido de cromo o un óxido de cromo fluorado como catalizador de fluoración.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el propeno halogenado representado por la fórmula química $CClYZCF=CX^1X^2$ es un compuesto representado por la fórmula química $CClYZCF=CH_2$, en la que Y y Z pueden ser iguales o diferentes e indican individualmente un átomo de flúor o un átomo de cloro.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el propeno halogenado representado por la fórmula química $CClYZCF=CX^1X^2$ es un compuesto representado por la fórmula química $CClYZCF=CClX$, en la que X es un átomo de flúor, un átomo de cloro, o un átomo de hidrógeno, e Y y Z pueden ser iguales o diferentes e indican individualmente un átomo de flúor o un átomo de cloro.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de fluoración es un óxido de cromo representado por la fórmula de composición CrO_m , en la que m se encuentra comprendida en el intervalo de $1,5 < m < 3$; o un óxido de cromo fluorado obtenido mediante fluoración del óxido de cromo.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura de reacción se encuentra comprendida dentro del intervalo de $120^\circ C$ a $320^\circ C$.