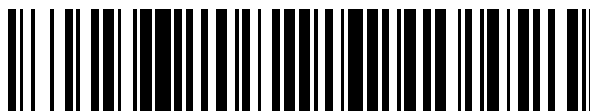


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 243**

51 Int. Cl.:

**B01J 23/26** (2006.01)

**C07C 17/20** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.04.2006** **E 06726692 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2015** **EP 1877181**

54 Título: **Catalizador de fluoración basado en óxido de cromo**

30 Prioridad:

**08.04.2005 GB 0507139**

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

**28.08.2015**

73 Titular/es:

**MEXICHEM FLUOR S.A. DE C.V. (100.0%)**  
**Eje 106, Zona Industrial, C.P. 78395**  
**San Luis Potosí, S.L.P., MX**

72 Inventor/es:

**SHARRATT, ANDREW PAUL y**  
**SCOTT, JOHN DAVID**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 544 243 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

Catalizador de fluoración basado en óxido de cromo

La presente invención se refiere a un catalizador de fluoración y la producción y uso del mismo.

Los procedimientos de fluoración en los cuales un material de partida se hace reaccionar con fluoruro de hidrógeno para introducir uno o más átomos de flúor en el material de partida son ampliamente conocidos y utilizados por la industria. Dichos procedimientos pueden tener lugar durante la fase líquida o vapor, aunque la fase vapor es mucho más utilizada. Los catalizadores adecuados para utilizar en estos procedimientos incluyen los comprendidos o basados en óxido crómico. En la técnica anterior se han descrito varios catalizadores para su uso en reacciones de fluoración.

Muchos catalizadores descritos previamente son amorfos. Estos catalizadores pueden contener opcionalmente un metal además del cromo. Por ejemplo, el documento EP-A-0502605 describe catalizadores de fluoración que contienen cromo que contiene una actividad promotora de una cantidad de cinc o un compuesto de cinc. El documento EP-A-0773061 describe catalizadores basados en óxido de cromo amorfo que pueden contener un metal adicional como el cinc o manganeso. El documento EP-A-0957074 describe un procedimiento de fluoración utilizando un catalizador que comprende un compuesto de óxido de cromo y al menos uno de cinc, zirconio y manganeso en el cual el óxido de cromo no muestra sustancialmente ninguna característica de cristalización antes o durante la reacción de fluoración.

Se conocen catalizadores basados en óxido de cromo que tienen ciertas propiedades cristalinas. Por ejemplo, el documento WO98/10862 describe catalizadores basados en óxido de cromo que comprenden una actividad promotora de una cantidad de cinc o un compuesto de cinc los cuales tienen un aparente grado de cristalinidad, como la representada por cristales de tipo alfa de óxido crómico, mayor del 8 %, más preferentemente mayor del 20 % y menor del 50 % en peso. Se ha descubierto que dichos catalizadores son químicamente más robustos cuando se les compara con equivalentes amorfos. Sin embargo, un problema significativo asociado con el uso de catalizadores descritos en el documento WO98/10862 es que les falta la solidez física asociada con los catalizadores basados en óxido de cromo amorfo y son difíciles de manipular en la práctica.

Un problema significativo experimentado en muchas reacciones de fluoración es que se puede producir un número de subproductos no deseados además del producto deseado. Estos subproductos pueden a menudo presentar dificultad para separarlos del producto deseado, ya que ellos forman azeótropos o casi azeótropos con el producto deseado. Un procedimiento que es de particular interés comercial es la producción de pentafluoretano (R125) a partir del percloroetileno. Durante esta reacción se producen normalmente un número de subproductos no deseados. Estos subproductos incluyen los de la fórmula genérica  $C_2Cl_{6-x}F_x$ , donde x es de 0 a 6 (la serie 110) y los de la fórmula genérica  $C_2H_2Cl_{4-x}F_x$ , donde x es de 0 a 4 (la serie 130). Las impurezas tanto de la serie 110 como de la serie 130 pueden producirse por la desproporción de compuestos de la serie 120 (es decir, los de la fórmula genérica  $C_2HCl_{5-x}F_x$ , donde x es de 0 a 5). En las condiciones en las que muchos procedimientos conocidos se realizan para la preparación R125, los productos de la serie 110 y la 130 se pueden fluorar posteriormente para producir más impurezas. Algunos ejemplos de las impurezas de la serie 110 incluyen 1,1,2,2-tetracloro-1,2 difluoretano (R112) y 1,1,1,2 tetracloro-2,2 difluoretano (R112a), que pueden fluorarse después adicionalmente para producir cloropentafluoretano (R115). R115 tiene un alto potencial de merma de ozono y, por lo tanto, debe estar solamente presente en R125 a bajos niveles. Esto es particularmente importante en vista de las actuales preocupaciones medioambientales sobre la capa de ozono. Sin embargo, es difícil separar R115 de R125 ya que forma un azeótropo o casi un azeótropo con R125 a la mayoría de presiones.

Este es solo un ejemplo de una reacción de fluoración y de los subproductos no deseados producidos. Se sabe bien en la técnica que los subproductos no deseados pueden presentar dificultad para separarlos del producto deseado que se produce en otras reacciones de fluoración.

Se sabe de la técnica anterior que los catalizadores que son adecuados para su uso además de para reacciones tales como la adición de fluoruro de hidrógeno a percloroetileno no son particularmente buenos catalizadores para reacciones de sustitución tales como la sustitución de átomos de cloro en diclorotrifluoretano ( $CF_3CHCl_2$ ) (R-123) por átomos de flúor para producir clorotetrafluoretano ( $CF_3CHClF$ ) (R-124) o pentafluoretano ( $CF_3CHF_2$ ) (R-125). Como se describe en el documento WO95/27688, es a menudo deseable utilizar un catalizador para la reacción del percloroetileno con fluoruro de hidrógeno para producir R-123 y un catalizador diferente para preparar R-124 o R-125 a partir de R-123.

Es un objeto de la presente invención suministrar un catalizador que sea adecuado para su uso tanto en reacciones de adición como de sustitución.

Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que este objeto se puede conseguir mediante el uso de un catalizador de fluoración basado en óxido crómico de acuerdo con la reivindicación 1.

Los catalizadores de la invención tienen un grado de cristalinidad, tal y como se ha definido anteriormente, antes de su uso en una reacción de adición y/o una reacción de sustitución. Preferentemente, los catalizadores tienen un

grado de cristalinidad de 0,2 a 2,5 % en peso y más preferentemente de 0,3 a 1,5 % en peso del catalizador. Los catalizadores adecuados pueden contener, por ejemplo, aproximadamente 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3 o 1,4 % en peso de compuestos cristalinos de cromo antes de su uso en una reacción de adición y/o sustitución.

- 5 Durante su uso en una reacción de adición y/o sustitución el grado de cristalinidad puede cambiar. Así, es posible que un catalizador de la invención que tiene un grado de cristalinidad como se ha definido anteriormente antes de su uso en una reacción de sustitución o de adición tendrá un grado de cristalinidad fuera de estos intervalos durante o después de su uso en una reacción de adición o sustitución.

Los metales en el catalizador están presentes en la forma de óxidos metálicos. De esta manera, el material cristalino presente en los catalizadores de la invención es óxido de cromo cristalino.

- 10 El porcentaje de material cristalino en los catalizadores de la invención se puede determinar por cualquier procedimiento adecuado conocido en la técnica. Los procedimientos adecuados incluyen técnicas de difracción de rayos X (XRD). Cuando se utiliza la difracción de rayos X, la cantidad de material cristalino así como la cantidad de óxido crómico se puede determinar con referencia a una cantidad conocida de grafito presente en el catalizador (por ejemplo el grafito utilizado en producir gránulos de catalizador) o más preferentemente por comparación de la intensidad de los patrones de XRD de los materiales de muestra con materiales de referencia preparados a partir de las normas reconocidas internacionalmente adecuadas, por ejemplo, los materiales de referencia NIST (Instituto Nacional de Normalización y Tecnología).

- 20 Los catalizadores de la invención contienen un metal adicional que es el cinc. El metal adicional está presente como óxido de cinc. La cantidad total del metal adicional presente en los catalizadores de la invención es del 0,5 % en peso al 25 % en peso, más preferentemente, aproximadamente del 1 al 10 % en peso del catalizador, todavía más preferentemente aproximadamente del 3 al 8 % en peso del catalizador, por ejemplo, aproximadamente el 4 % en peso del catalizador.

- 25 La cantidad preferida depende de un número de factores tales como la naturaleza del metal o metales adicionales y la naturaleza del catalizador que contiene cromo, que se determina por un número de factores tales como la manera en la que se fabrica el catalizador.

Debe entenderse que la cantidad de metal adicional citado en el presente documento se refiere a la cantidad de metal elemental.

- 30 Los catalizadores de la invención normalmente tienen un área superficial de al menos 50 m<sup>2</sup>/g y preferentemente de 70 a 250 m<sup>2</sup>/g y más preferentemente de 100 a 200 m<sup>2</sup>/g antes de ser sometidos a un pre-tratamiento con fluoruro que contiene especies tales como fluoruro de hidrógeno o hidrocarburo fluorado. Durante este pre-tratamiento, al menos algunos de los átomos de oxígeno en el catalizador son sustituidos por átomos de flúor.

Los catalizadores de la invención tienen preferentemente un contenido de sulfato menor del 10 % p/p.

- 35 Los catalizadores de la invención tienen normalmente un equilibrio ventajoso de niveles de actividad y selectividad. Preferentemente, también tienen un grado de solidez química que significa que tienen una vida relativamente larga de funcionamiento. Se puede apreciar que la vida útil de un catalizador depende mucho del procedimiento de reacción en el que se utiliza. Por ejemplo, un catalizador utilizado en una reacción de fluoración tal como la producción de R125 puede tener una vida útil de varios meses o incluso un año o más. Los catalizadores de la invención tienen preferentemente una resistencia mecánica que permite una manipulación relativamente fácil, por ejemplo, se pueden cargar a reactores o descargar de reactores utilizando técnicas conocidas.

- 40 Los catalizadores de la invención pueden suministrarse en cualquier forma adecuada conocida en la técnica. Por ejemplo, pueden suministrarse en forma de bolitas o gránulos del tamaño adecuado para su uso en un lecho fijo o en un lecho fluidizado. Los catalizadores pueden estar soportados o no soportados. Si el catalizador es soportado, el soporte adecuado incluye alúmina fluorada AlF<sub>3</sub> o carbono activado.

La presente invención también proporciona procedimientos para producir catalizadores de la invención.

- 45 Los procedimientos adecuados incluyen el tratamiento térmico de un precursor de catalizador amorfo. Los precursores de catalizadores amorfos se pueden obtener por cualquier procedimiento conocido en la técnica para producir catalizadores amorfos basados en óxido crómico. Los procedimientos adecuados incluyen la coprecipitación, por ejemplo, a partir de una solución de un nitrato del metal o metales adicional y una solución de nitrato de cromo sobre la adición de hidróxido amónico; por ejemplo, por la coprecipitación de soluciones de cinc y nitratos de cromo sobre la adición de hidróxido amónico. De manera alternativa, se puede utilizar la impregnación superficial del metal o metales adicionales o un compuesto del mismo sobre un catalizador amorfo de óxido crómico.

- 55 Otros procedimientos para preparar el precursor de catalizador amorfo incluyen, por ejemplo, la reducción de un compuesto de cromo (VI), por ejemplo, un cromato, dicromato, en particular dicromato amónico, a cromo (III), por el metal adicional (por ejemplo, cinc metálico) seguido por coprecipitación y lavado, o mezclar como sólidos, un compuesto de cromo (VI) y un compuesto de metal oxidable adicional, por ejemplo, acetato de cinc u oxalato de cinc

y calentar la mezcla a temperatura elevada con el fin de efectuar la reducción del compuesto de cromo (VI) a óxido crómico (III) y la sal del metal adicional a un óxido.

El metal adicional se puede introducir en y/o sobre el precursor catalizador amorfo en la forma de un compuesto, por ejemplo, un haluro, oxihaluro, óxido o hidróxido dependiendo al menos en alguna medida de la técnica de preparación del catalizador utilizada. En el caso donde la preparación del precursor catalizador amorfo es por impregnación de un óxido crómico, óxido crómico halogenado, u oxihaluro de cromo, el compuesto es preferentemente sal soluble en agua, por ejemplo, un haluro, nitrato o carbonato y se emplea como una solución o suspensión acuosa. Como alternativa, los hidróxidos del metal adicional y cromo se pueden coprecipitar (por ejemplo, por el uso de una base tal como hidróxido de sodio o hidróxido amónico) y posteriormente convertirlos a los óxidos para preparar el precursor de catalizador amorfo, por ejemplo, un precursor de catalizador amorfo que está compuesto de una mezcla de óxido de cinc y cromo. La mezcla y la molienda de un compuesto de metal insoluble adicional con el precursor de catalizador amorfo básico proporcionan un procedimiento adicional de preparación del precursor de catalizador amorfo. Un procedimiento para la fabricación de un precursor de catalizador amorfo basado en oxihaluro de cromo comprende la adición de un compuesto del metal adicional al haluro de cromo hidratado.

La cantidad de metal adicional introducido en el precursor de catalizador amorfo depende del procedimiento de preparación empleado. Se cree que el catalizador en funcionamiento tiene una superficie que contiene cationes del metal adicional situado en una red que contiene cromo, por ejemplo, óxido crómico, oxihaluro o red haluro. Así, la cantidad del metal adicional requerido es generalmente menor por catalizadores fabricados por impregnación que por catalizadores fabricados por otros procedimientos tales como coprecipitación, que también contienen el metal adicional en zonas no superficiales.

Cualquiera de los procedimientos mencionados anteriormente, u otros procedimientos, se pueden emplear para la preparación de los precursores de catalizadores amorfos utilizados para producir los catalizadores de la presente invención.

Los catalizadores de fluoración normalmente se estabilizan por tratamiento térmico antes de su uso de tal manera que permanezcan estables en las condiciones medioambientales a las que están expuestos cuando se utilizan. Esta estabilización es a menudo un procedimiento de dos etapas. En la primera etapa, el catalizador se estabiliza mediante tratamiento térmico con nitrógeno o un entorno nitrógeno/aire. En la técnica, esta etapa a menudo se denomina "calcínación". Los catalizadores de fluoración normalmente se estabilizan posteriormente con fluoruro de hidrógeno mediante tratamiento térmico con fluoruro de hidrógeno. Esta etapa a menudo se denomina "pre-fluoración".

Los presentes inventores han descubierto que con un control cuidadoso de las condiciones en las que se realizan estas dos etapas de tratamiento térmico se puede inducir la cristalinidad en el catalizador a un grado controlado.

Por ejemplo, un precursor de catalizador amorfo puede tratarse térmicamente a una temperatura de 300 a 600 °C, preferentemente de 400 a 600 °C, más preferentemente de 500 a 590 °C, por ejemplo, 520, 540, 560 o 580 °C durante un periodo de aproximadamente de 1 a 12 horas, preferentemente de 2 a 8 horas, por ejemplo, aproximadamente unas 4 horas en una atmósfera adecuada. Las atmósferas adecuadas en las cuales este tratamiento térmico se puede realizar incluyen una atmósfera de nitrógeno o una atmósfera que tiene un nivel de oxígeno aproximado del 0,1 hasta al 10 % v/v en nitrógeno. Otros entornos oxidantes se podrían utilizar alternativamente. Por ejemplo, los entornos que contienen agentes oxidantes adecuados incluyen, pero sin limitación, aquellos que contienen una fuente de nitrato,  $\text{CrO}_3$  u  $\text{O}_2$  (aire, por ejemplo). Esta etapa de tratamiento térmico se puede realizar, además de o en lugar de, la etapa de calcínación que normalmente se utilizaba en la técnica anterior para producir catalizadores amorfos.

Los catalizadores de la invención pueden pre-fluorarse.

Las condiciones para la etapa de la pre-fluoración se pueden seleccionar, bien para que las condiciones induzcan un cambio en la cristalinidad del catalizador, o para que no induzcan dicho cambio. Los presentes inventores han descubierto que el tratamiento térmico del precursor de catalizador a una temperatura de 250 a 500 °C, preferentemente de aproximadamente 300 a 400 °C a presión atmosférica o súper-atmosférica durante un periodo de aproximadamente de 1 a 16 horas en presencia de fluoruro de hidrógeno, opcionalmente en presencia de otro gas tal como el aire, puede producir un catalizador en el que la cristalinidad, tal como se ha definido anteriormente, por ejemplo, del 0,1 al 2,5 % en peso del catalizador está en la forma de óxido de cromo cristalino

El tratamiento de pre-fluoración normalmente tiene el efecto de reducir el área superficial del catalizador. Después del tratamiento de pre-fluoración, los catalizadores de la invención normalmente tienen un área superficial de 50 a 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , por ejemplo, menor que aproximadamente 100  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Los catalizadores particularmente preferidos de la invención son los que contienen desde un 1 a un 10 % en peso de cinc, por ejemplo, el 4,6 o 8 % en peso de cinc y tienen un grado de cristalinidad del 0,8 al 2,6 % en peso del catalizador, por ejemplo, aproximadamente del 1,0 % en peso. Dichos catalizadores se pueden preparar por tratamiento térmico de un catalizador amorfo, como se ha descrito anteriormente, preferentemente a una temperatura de 500 a 600 °C, por ejemplo, a una temperatura de 520 a 580 °C en una atmósfera de nitrógeno. El

catalizador amorfo se prepara preferentemente por un procedimiento de coprecipitación como se ha descrito anteriormente.

Durante su uso, el catalizador se puede regenerar o reactivar periódicamente por calentamiento mediante aire a una temperatura de aproximadamente 300 °C a 500 °C. El aire se puede utilizar como una mezcla con un gas inerte tal como nitrógeno o con fluoruro de hidrógeno, el cual emerge caliente a partir del procedimiento de tratamiento del catalizador y se puede usar directamente en procedimientos de fluoración empleando el catalizador reactivado.

Por el término "amorfo", tal como se expresa en el presente documento, se entiende un material tal como un catalizador o precursor de catalizador que tiene un grado de cristalinidad menor de un 0,1 % en peso del catalizador o precursor de catalizador.

La presente invención también proporciona un procedimiento para producir un hidrocarburo fluorado, que hace reaccionar un hidrocarburo halogenado con fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador de la invención.

Los catalizadores de la invención se pueden utilizar en cualquier reacción de fluoración en la que los catalizadores basados en óxido crómico se pueden utilizar. Los catalizadores están adaptados particularmente para usarlos en la reacción de hidrocarburos halogenados, especialmente hidrocarburos que contienen cloro con fluoruro de hidrógeno.

Dichas reacciones se han descrito ampliamente en la técnica anterior y resultarán familiares para un experto en la materia. Las reacciones en las que los catalizadores de la invención se pueden utilizar incluyen, pero sin limitación, la fluoración de hidrocarburos alifáticos halogenados que contienen de 1 a 6 átomos de carbono. Por ejemplo, la fluoración del cloruro de metileno para producir difluorometano (R32), tricloroetileno para producir 1,1,1,2-trifluoro-2,2-dicloroetano (R133a) y 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a), R133a para producir R134a, percloroetileno para producir pentafluorometano (R125), clorotetrafluoroetano (R124, R124a) y diclorotrifluoroetano (R123, R123b), R123 para producir R124 y R125, R124 para producir R125 y 1,1,2,2-tetracloroetano para producir R134.

Los catalizadores de la presente invención son particularmente útiles en los procedimientos para la producción de R134a y R125.

Las reacciones de fluoración se pueden realizar en las condiciones descritas en la técnica anterior. Por ejemplo, las reacciones de fluoración pueden tener lugar en la fase líquida o vapor, aunque se prefiere el uso de la fase vapor. Las condiciones tales como la temperatura, presión, relaciones de reactantes y el número de etapas de reacción para realizar las reacciones de fluoración utilizando catalizadores basados en óxido crómico se conocen bien en la técnica y generalmente se aplican a reacciones que utilizan catalizadores de la presente invención.

Los catalizadores de la invención se pueden utilizar en un procedimiento para la preparación de 1,1,1,2-tetrafluoroetano, que puede hacer reaccionar 1-cloro-2,2,2-trifluoroetano con fluoruro de hidrógeno en la fase vapor en presencia del catalizador de la invención. Este procedimiento se puede realizar a presión atmosférica o súper-atmosférica a una temperatura a partir de 250 °C a 500 °C.

Se puede obtener 1-cloro-2,2,2-trifluoroetano al hacer reaccionar tricloroetileno con fluoruro de hidrógeno en la fase vapor en presencia de un catalizador de la presente invención. Las condiciones de reacción normales para esta reacción son presión atmosférica o súper-atmosférica y una temperatura dentro del intervalo de 180 °C a 300 °C.

La producción de 1,1,1,2-tetrafluoroetano a partir de 1-cloro-2,2,2-tetrafluoroetano da como resultado una corriente de producto que contiene la impureza tóxica 1-cloro-2,2-difluoroetileno. Esta impureza se puede separar al hacerla reaccionar con fluoruro de hidrógeno en la fase vapor en presencia de un catalizador que contiene cromo a una temperatura por debajo aproximadamente de 270 °C, por ejemplo, 150 °C a 270 °C. El catalizador de la invención se puede utilizar en esta reacción.

Los catalizadores de la invención se pueden utilizar en un procedimiento para la producción de pentafluoroetano. Uno de dichos procedimientos comprende (i) poner en contacto percloroetileno con fluoruro de hidrógeno en la fase vapor en presencia de un catalizador de la invención para formar una corriente de producto que comprenda un hidroclorofluoroetano de fórmula  $C_2HCl_{1+x}F_{1+y}$  en la que x e y son cada uno independientemente 0, 1, 2, o 3 siempre que x+y sea 3 y (ii) poner en contacto el producto de la etapa (i) con fluoruro de hidrógeno en la fase vapor y en presencia de un catalizador de la invención para producir pentafluoroetano. Se utiliza preferentemente el mismo catalizador en las etapas (i) y (ii).

Las etapas (i) y (ii) de los procedimientos se pueden realizar en un único recipiente de reacción, por ejemplo, en las diferentes zonas de reacción del mismo recipiente reactor o se pueden realizar en diferentes recipientes de reacción. Por una "zona de reacción" se entiende una zona o región en ciertas condiciones de temperatura y presión y por diferentes zonas de reacción se entiende zonas o regiones a diferentes temperaturas.

El procedimiento opera preferentemente sobre una base continua en la que el percloroetileno y fluoruro de hidrógeno se alimentan a la etapa (i) y el fluoruro de hidrógeno adicional, si así lo requiere, se alimenta a la etapa (ii).

La corriente de producto de la etapa (ii) puede purificarse con el fin de recuperar pentafluoretano. Cualquiera de los hidroclorofluoretanos de fórmula  $C_2HCl_{1+x}F_{1+y}$  no reaccionados se pueden reciclar a la etapa (i) o a la etapa (ii) del procedimiento.

- 5 La corriente de producto de la etapa (ii) puede hacerse pasar sobre un catalizador de fluoración calentado a bajas temperaturas, por ejemplo, una temperatura de 80 °C a 200 °C para convertir cualquiera de las impurezas insaturadas presentes en hidroclorofluoretanos saturados, los cuales se pueden reciclar en la etapa (i) o la (ii) del procedimiento.

Cuando las reacciones de fluoración se realizan en dos o más recipientes separados, entonces los recipientes de reacción se pueden disponer en paralelo o en serie.

- 10 Los catalizadores de la invención pueden proporcionar selectividad mejorada en comparación con los catalizadores conocidos, de tal manera, que se reduce la producción de subproductos no deseados como R-115 en la producción de R-125.

- 15 Los catalizadores de la invención pueden también reducir la producción de subproductos redox. Por ejemplo, la producción de R143a, R123, R124 y R125 en reacciones para la producción de R134a se puede reducir y la producción de R114 y R115 se puede reducir en reacciones para la producción de R125.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

#### Procedimiento para la preparación del catalizador

Los catalizadores se fabricaron por la calcinación de mezclas de cinc e hidróxidos de cromo fabricados por coprecipitación de soluciones de cinc y nitratos de cromo sobre la adición de hidróxido amónico.

- 20 El equipo empleado comprendía un tanque de precipitación de 300 ml enfriado y agitado, que estaba alimentado con una corriente que comprendía una mezcla de cinc y nitratos de cromo y posteriormente con una corriente de hidróxido amónico. El tanque agitado se hizo rotar a 500 rpm durante la preparación de un catalizador y se utilizó un diseño convencional para conseguir una mezcla eficaz en el tanque de precipitación. La alimentación mixta de nitratos e hidróxido amónico se inyectó de manera continua en este tanque, en un punto cercano a la paleta agitadora para asegurar una mezcla rápida. El producto mixto de hidróxido formado en el tanque de precipitación se recogió en un punto de desbordamiento que mantuvo un volumen constante de la suspensión de aproximadamente 200 ml en el tanque de precipitación durante la preparación del catalizador. Las paredes del recipiente se enfriaron para mantener la temperatura durante la precipitación en 14-15 °C y la tasa de bombeo del hidróxido amónico en el recipiente se ajustó con precisión para mantener el pH de la suspensión en un intervalo de 7-7,5. Se utilizó una solución de amonio del 12,5 % p/p en agua desionizada como la alimentación de base en las preparaciones. La solución mixta del nitrato de metal tenía un contenido de cromo de aproximadamente el 10 %p/p más el contenido de cinc correspondiente, que se requería para la formulación del catalizador acabado.

- 35 Se filtraron lotes de 400 ml de la suspensión del precipitador para recuperar los hidróxidos coprecipitados que posteriormente se lavaron y filtrados otras cuatro veces. Aquí, la torta del filtro se lavó por resuspensión en una cantidad aproximada de 300 ml de solución amónica diluida, preparada mediante la adición de 2,4 g de la alimentación y el 12,5 % p/p de solución amónica a 300 ml de agua desionizada. Los lotes de sólido lavados se secaron posteriormente a 100 °C durante una noche en una atmósfera nitrogenada.

- 40 La torta seca se pulverizó para pasar a través de un tamiz de 0,5 mm y se mezcló con un 2 %p/p de grafito. Lotes de 2-3 g de este polvo lubricado se sometieron posteriormente a presión en discos de 13 mm de diámetro utilizando una presión aplicada de 5 tes. Los discos compactos de hidróxido se machacaron posteriormente y se pasaron por un tamiz para generar partículas con un intervalo de tamaño de 0,50-1,4 mm para la calcinación y los ensayos posteriores del catalizador.

#### Procedimiento de calcinación del catalizador

- 45 Se cargaron lotes de 6 g del hidróxido compactado y granulado en un tubo de calcinación de 1,27 cm de diámetro y se purgó con 60 ml/min de nitrógeno. Posteriormente el catalizador se calcinó calentándolo a 300 °C durante un periodo de cuatro horas y finalmente se enfrió con nitrógeno a temperatura ambiente para generar el catalizador acabado para el ensayo de rendimiento.

#### Cristalización controlada del catalizador

- 50 El catalizador preparado anteriormente se procesó adicionalmente termalmente en un intervalo de temperaturas utilizando lotes de 6 g de hidróxido compacto para generar niveles de cristalinidad para ensayos adicionales. Utilizando esta metodología, la estructura cristalina del catalizador calcinado se ajustó a partir de una estructura inicial XRD amorfa a una composición progresivamente más cristalina ya que la temperatura del procedimiento iba incrementándose.

### Muestras de ensayo del catalizador

Se siguió el procedimiento anterior para preparar catalizadores con una formulación de óxido mixto  $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  los cuales tenían un contenido del 4 %p/p de Zn. El catalizador de referencia recibió una sola calcinación a una temperatura de 300 °C lo cual generó un caso base de catalizador totalmente amorfo. Posteriormente, utilizando temperaturas de procesamiento de 520, 540 y 560°C se prepararon tres ejemplos de catalizadores que contenían contenidos de óxido de cromo cristalino progresivamente más elevados.

El contenido de óxido de cromo cristalino de los catalizadores se determinó utilizando análisis XRD. El equipo se calibró utilizando catalizador amorfo dopado con niveles exactos de un material de referencia de óxido crómico totalmente cristalino (Material de Referencia Patrón Óxido Crómico Intensidad XRD 674 del NBS (Instituto Nacional de Normas)).

Se descubrió que el catalizador calcinado a 300 °C no tenía reflejos de óxido de cromo cristalino detectables, mientras que los materiales tratados térmicamente a 520, 540 y 560 °C tenían (012) reflejos de óxido crómico a 24,48 grados 2 theta, que indican contenidos de óxido de cromo cristalino del 1,0 %, 2,6 % y 11,5 % p/p respectivamente.

Se evaluaron posteriormente estos cuatro materiales como catalizadores para la fluoración del percloroetileno.

### Procedimiento de ensayo del catalizador y resultados

Los catalizadores se ensayaron para medir su actividad y selectividad inicial en la catálisis de la fluoración del percloroetileno y posteriormente se ensayaron para una estabilidad relativa exponiéndolos a HF a temperatura elevada. La metodología de ensayo fue como sigue:

Se puso una carga de 2 g de partículas de catalizador que tenían un tamaño de intervalo entre 0,5 a 1,4 mm en un reactor de inonel y se purgó con un flujo de nitrógeno de 120 ml/min. El catalizador se secó posteriormente con la corriente de nitrógeno por calentamiento a 250 °C durante un periodo de 30 minutos. El catalizador se acondicionó posteriormente con HF mediante la adición en primer lugar de un flujo de HF de 15 ml/min al nitrógeno diluyente y acondicionando el catalizador durante un periodo de 90 minutos a 250 °C. Posteriormente el flujo de nitrógeno diluyente se redujo a 2,5 ml/min y el catalizador se calentó a 380 °C a una velocidad de 40 °C por hora. El catalizador se fluoró a 380 °C en estas condiciones de flujo de HF durante un periodo adicional de 16 horas. Posteriormente, el catalizador estabilizado con HF se enfrió a 350 °C y un flujo de 1 ml/min de percloroetileno, se añadió un flujo de 5 ml/min de nitrógeno a la alimentación para generar una relación de alimentación del reactor de Per: HF: N<sub>2</sub> de 1:15:7,5 ml/min.

Después de que la reacción de la fluoración del percloroetileno se hubo realizado durante aproximadamente dos horas a 350 °C, el rendimiento del catalizador observado estaba estabilizado. Posteriormente, la temperatura del reactor se ajustó para identificar la temperatura del catalizador de fluoración del percloroetileno, el cual dio una conversión del 30 % de la alimentación del percloroetileno. Los catalizadores más activos alcanzaron el objetivo del 30 % de conversión de percloroetileno a una temperatura de reacción más baja.

Los productos de la reacción de fluoración del percloroetileno útiles incluyen 122, 123, 124, 125 y 1111, sin embargo la reacción también genera los subproductos no deseados 133a, 134a, 114 y 115, los cuales causan pérdidas en la eficacia de conversión de la alimentación y además causan dificultades en la purificación del producto adicional y costes.

En la evaluación del caso base 1 de catalizador amorfo, que contenía un 4 % de cinc y se había calcinado a 300 °C, la temperatura de reacción exigida para conseguir una conversión del 30 % de percloroetileno era de 348 °C y en estas condiciones el 6,54 % de los productos de la reacción fueron los compuestos no deseados 133a, 134a, 114 más 115. Después del estudio inicial de la actividad, la estabilidad del caso base del catalizador se evaluó mediante la exposición del catalizador a HF a temperatura elevada. Este estudio se realizó calentando el catalizador en un flujo de HF de 15 ml/min diluido con 2,5 ml/min de nitrógeno durante 16 horas a 480 °C y posteriormente enfriando el catalizador a 350 °C para repetir el estudio de la fluoración del percloroetileno. Finalmente, el catalizador se sometió a una presión adicional por calentamiento del HF a 500 °C durante 16 horas y se recalculó de nuevo el rendimiento del catalizador. Los resultados están tabulados más abajo e indican que la actividad del catalizador aumentó con el primer tratamiento del HF a temperatura elevada pero posteriormente el catalizador se desactivó cuando se calentó a una temperatura más elevada de tratamiento del HF de 500 °C. Estos resultados se reflejaron en la temperatura de funcionamiento requerida para conseguir una conversión convencional del 30 % de percloroetileno, lo cual cambió de 348 °C a 313 °C y después a 337 °C cuando se utilizó el procedimiento del ensayo anterior.

La pérdida de selectividad causada por la formación de subproductos no deseados en la conversión convencional del 30 % de percloroetileno se observó al disminuir del 6,54 % al 3,37 % después de calentar a 480 °C el HF, pero después de someter a presión al HF a 500 °C incrementó de nuevo a 4,83 %. Estos resultados forman los datos de referencia del caso base 1 para el catalizador de óxido crómico amorfo que contiene un 4 % de Zn.

**Ejemplo 1**

Una mezcla de cinc e hidróxidos de cromo preparada utilizando el procedimiento de preparación del catalizador descrito anteriormente y que contiene un 4 % en peso de cinc se procesó térmicamente calentando con nitrógeno durante 4 horas a 520 °C. El material resultante contenía un 1 % p/p de óxido de cromo cristalino.

- 5 Utilizando una carga de 2 g de este catalizador, la metodología utilizada en el estudio del caso base se repitió para dar un conjunto de datos para este catalizador parcialmente cristalino. Los resultados son presentados en las Tablas resumen más abajo y demuestran que la cristalización parcial del catalizador había inducido a un gran aumento en la actividad, permitiendo conseguir una conversión del 30 % del percloroetileno a solo 227 °C con solo un 0,26 % de pérdida de selectividad hacia los subproductos 133a, 134a, 114 y 115.
- 10 Como sucede con el ejemplo del caso base, se observó que el catalizador parcialmente cristalizado se activó al calentar HF a 480 °C reduciendo la temperatura de funcionamiento a 212 °C, sin embargo se observó poca desactivación después de someter a presión al catalizador con HF a 500 °C. Los niveles del subproducto permanecieron bajos después de que el catalizador había sido sometido a presión con HF.

**Ejemplo 2**

- 15 Se preparó una mezcla de cinc e hidróxidos de cromo utilizando el procedimiento de preparación del catalizador descrito anteriormente que contenía un 4 % en peso de cinc, se procesó adicionalmente térmicamente con nitrógeno durante 4 horas a 540 °C. El material resultante contenía 2,6 % p/p de óxido de cromo cristalino.

Una carga de 2 g de este catalizador se ensayó antes y después de someter a presión con HF, siguiendo la metodología descrita anteriormente, y los resultados de estos estudios se comparan con los obtenidos con el caso base y el catalizador del Ejemplo 1 en las siguientes Tablas.

- 20 Se encontró que este catalizador con un contenido del 2,6 % de cromo cristalino tenía un pico de actividad más bajo que el catalizador cristalino de 1,0 %, que tenía una temperatura mínima de funcionamiento de 217 °C en lugar de 212 °C. Se observó también que el índice de envejecimiento del catalizador y los niveles de los subproductos eran ligeramente más altos que el observado para los catalizadores cristalinos de 1,0 %, pero mucho más superior que en el Ejemplo del caso base amorfo.

**Ejemplo 3**

- Una mezcla hecha de cinc e hidróxidos de cromo preparada utilizando el procedimiento de preparación del catalizador descrito anteriormente y que contiene un 4 % en peso de cinc se procesó adicionalmente térmicamente calentando con nitrógeno durante 4 horas a 560 °C. El catalizador procesado contenía óxido de cromo cristalino.
- 30 Utilizando la metodología descrita anteriormente este catalizador resultó ser menos activo y menos selectivo que los catalizadores de los Ejemplos 1 y 2 pero era superior al catalizador del caso base amorfo.

La temperatura de reacción más baja requerida para alcanzar una conversión de percloroetileno del 30 % era de 233 °C, 21 °C por encima de la requerida por el catalizador cristalino del 1,0 % y los niveles de los subproductos fueron aproximadamente cuatro veces más elevados.

**Tabla 1**

| Catalizador de óxido de cromo promovido con 4 % de cinc                               |                                   |                                                       |                                                             |     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----|-----|
| Medición de la actividad de fluoración de percloroetileno del catalizador             |                                   |                                                       |                                                             |     |     |
| (Temperatura Requerida para Convertir un 30 % de la Alimentación del Percloroetileno) |                                   |                                                       |                                                             |     |     |
| Catalizador                                                                           | Temperatura de Calcinación en °C. | % Contenido Cristalino Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Tratamiento en HF a Temperatura Elevada / Temperatura en °C |     |     |
|                                                                                       |                                   |                                                       | 380                                                         | 480 | 500 |
| Caso Base 1                                                                           | 300                               | 0,0                                                   | 348                                                         | 313 | 337 |
| Ej. 1                                                                                 | 520                               | 1,0                                                   | 227                                                         | 212 | 228 |
| Ej. 2*                                                                                | 540                               | 2,6                                                   | 220                                                         | 217 | 235 |
| Ej. 3*                                                                                | 560                               | 11,5                                                  | 246                                                         | 233 | 291 |

**Tabla 2**

| Catalizador de óxido de cromo promovido con 4 % de cinc                |                                   |                                                       |                                                             |      |      |
|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|------|------|
| Medición de los niveles de subproductos no deseados                    |                                   |                                                       |                                                             |      |      |
| (% Pérdidas de Selectividad hacia Subproductos al 30 % por Conversión) |                                   |                                                       |                                                             |      |      |
| Catalizador                                                            | Temperatura de Calcinación en °C. | % Contenido Cristalino Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Tratamiento en HF a Temperatura Elevada / Temperatura en °C |      |      |
|                                                                        |                                   |                                                       | 380                                                         | 480  | 500  |
| Caso Base 1                                                            | 300                               | 0,0                                                   | 6,54                                                        | 3,37 | 4,83 |
| Ej. 1                                                                  | 520                               | 1,0                                                   | 0,26                                                        | 0,13 | 0,23 |
| Ej. 2*                                                                 | 540                               | 2,6                                                   | 0,14                                                        | 0,24 | 0,41 |
| Ej. 3*                                                                 | 560                               | 11,5                                                  | 1,01                                                        | 0,55 | 1,12 |
| * No perteneciente a la invención                                      |                                   |                                                       |                                                             |      |      |

**Ejemplo 4**

Se repitió la metodología descrita anteriormente y utilizada en los Ejemplos 1 a 3 utilizando una mezcla de cinc e hidróxidos de cromo preparada utilizando el procedimiento de preparación del catalizador descrito anteriormente y que contenía un 6 % en peso de cinc y se procesó térmicamente calentando con nitrógeno durante 4 horas a 520, 540, 560, 580 y 600 °C.

**Tabla 3**

| Catalizador de óxido de cromo promovido con 6 % de cinc                               |                                   |                                                       |                                                             |     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----|-----|
| Medición de la actividad de fluoración de percloroetileno del catalizador             |                                   |                                                       |                                                             |     |     |
| (Temperatura requerida para convertir un 30 % de la alimentación del percloroetileno) |                                   |                                                       |                                                             |     |     |
| Catalizador                                                                           | Temperatura de Calcinación en °C. | % Contenido Cristalino Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Tratamiento en HF a Temperatura Elevada / Temperatura en °C |     |     |
|                                                                                       |                                   |                                                       | 380                                                         | 480 | 500 |
| Caso Base 1                                                                           | 300                               | 0,0                                                   | 256                                                         | 272 | 325 |
| 1                                                                                     | 520                               | 0,7                                                   | 226                                                         | 220 | 235 |
| 2                                                                                     | 540                               | 1,0                                                   | 223                                                         | 218 | 232 |
| 3*                                                                                    | 560                               | 2,6                                                   | 219                                                         | 218 | 238 |
| 4*                                                                                    | 580                               | 5,2                                                   | 24                                                          | 235 | 285 |
| 5*                                                                                    | 600                               | >10                                                   | 234                                                         | 299 | -   |
| * No perteneciente a la invención                                                     |                                   |                                                       |                                                             |     |     |

**Tabla 4**

| Catalizador de óxido de cromo promovido con 6 % de cinc                |                                   |                                                       |                                                             |       |       |
|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------|-------|
| Medición de los niveles de subproductos no deseados                    |                                   |                                                       |                                                             |       |       |
| (% Pérdidas de Selectividad hacia Subproductos al 30 % por Conversión) |                                   |                                                       |                                                             |       |       |
| Catalizador                                                            | Temperatura de Calcinación en °C. | % Contenido Cristalino Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Tratamiento en HF a Temperatura Elevada / Temperatura en °C |       |       |
|                                                                        |                                   |                                                       | 380                                                         | 480   | 500   |
| Caso Base 1                                                            | 300                               | 0,0                                                   | 0,578                                                       | 0,645 | 2,191 |
| 1                                                                      | 520                               | 0,7                                                   | 0,254                                                       | 0,236 | 0,378 |
| 2                                                                      | 540                               | 1,0                                                   | 0,231                                                       | 0,216 | 0,283 |
| 3*                                                                     | 560                               | 2,6                                                   | 0,267                                                       | 0,236 | 0,343 |
| 4*                                                                     | 580                               | 5,2                                                   | 0,284                                                       | 0,333 | 1,015 |
| 5*                                                                     | 600                               | >10                                                   | 0,336                                                       | 1,146 | -     |
| * No perteneciente a la invención                                      |                                   |                                                       |                                                             |       |       |

**Ejemplo 5**

Se repitió la metodología descrita anteriormente y utilizada en los Ejemplos 1 a 3 utilizando una mezcla de cinc e hidróxidos de cromo preparada utilizando el procedimiento de preparación del catalizador descrito anteriormente y que contenía un 8 % en peso de cinc y se procesó térmicamente calentando con nitrógeno durante 4 horas a 540, 560, 580, 600 y 620 °C

**Tabla 5**

| Catalizador de óxido de cromo promovido con 8 % de cinc<br>Medición de la actividad de fluoración de percloroetileno del catalizador<br>(Temperatura requerida para convertir un 30 % de la alimentación del percloroetileno) |                                   |                                                       |                                                             |     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----|-----|
| Catalizador                                                                                                                                                                                                                   | Temperatura de Calcinación en °C. | % Contenido Cristalino Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Tratamiento en HF a Temperatura Elevada / Temperatura en °C |     |     |
|                                                                                                                                                                                                                               |                                   |                                                       | 380                                                         | 480 | 500 |
| Caso Base 1                                                                                                                                                                                                                   | 300                               | 0,0                                                   | 325                                                         | -   | -   |
| 1                                                                                                                                                                                                                             | 540                               | 1,0                                                   | 229                                                         | 237 | 265 |
| 2                                                                                                                                                                                                                             | 560                               | 3,0                                                   | 237                                                         | 237 | 257 |
| 3*                                                                                                                                                                                                                            | 580                               | 4,0                                                   | 227                                                         | 240 | 263 |
| 4*                                                                                                                                                                                                                            | 600                               | 6,0                                                   | 232                                                         | 242 | 276 |
| 5*                                                                                                                                                                                                                            | 620                               | 10                                                    | 236                                                         | 259 | 345 |
| * No perteneciente a la invención                                                                                                                                                                                             |                                   |                                                       |                                                             |     |     |

**Tabla 6**

| Catalizador de óxido de cromo promovido con 8 % de cinc<br>Medición de los niveles de subproductos no deseados<br>(% Pérdidas de Selectividad hacia Subproductos al 30 % por Conversión) |                                   |                                                       |                                                             |       |       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------|-------|
| Catalizador                                                                                                                                                                              | Temperatura de Calcinación en °C. | % Contenido Cristalino Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Tratamiento en HF a Temperatura Elevada / Temperatura en °C |       |       |
|                                                                                                                                                                                          |                                   |                                                       | 380                                                         | 480   | 500   |
| Caso Base 1                                                                                                                                                                              | 300                               | 0,0                                                   | 3,57                                                        | -     | -     |
| 1                                                                                                                                                                                        | 540                               | 1,0                                                   | 1,151                                                       | 0,447 | 0,829 |
| 2                                                                                                                                                                                        | 560                               | 3,0                                                   | 0,528                                                       | 0,381 | 0,628 |
| 3*                                                                                                                                                                                       | 580                               | 4,0                                                   | 0,298                                                       | 0,422 | 0,650 |
| 4*                                                                                                                                                                                       | 600                               | 6,0                                                   | 0,353                                                       | 0,472 | 0,819 |
| 5*                                                                                                                                                                                       | 620                               | 10                                                    | 0,393                                                       | 0,570 | 3,466 |
| * No perteneciente a la invención                                                                                                                                                        |                                   |                                                       |                                                             |       |       |

**Ejemplo 6**

Se repitió la metodología descrita anteriormente y utilizada en los Ejemplos 1 a 3 utilizando una mezcla de cinc e hidróxidos de cromo preparada utilizando el procedimiento de preparación del catalizador descrito anteriormente y que contenía un 10 % en peso de cinc y se procesó térmicamente calentándolo con nitrógeno durante 4 horas a 600 °C.

**Tabla 7**

| Catalizador de óxido de cromo promovido con 10 % de cinc<br>Medición de la actividad de fluoración de percloroetileno del catalizador<br>(Temperatura requerida para convertir un 30 % de la alimentación del percloroetileno) |                                   |                                                       |                                                             |     |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----|-----|
| Catalizador                                                                                                                                                                                                                    | Temperatura de Calcinación en °C. | % Contenido Cristalino Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Tratamiento en HF a Temperatura Elevada / Temperatura en °C |     |     |
|                                                                                                                                                                                                                                |                                   |                                                       | 380                                                         | 480 | 500 |
| Caso Base 1                                                                                                                                                                                                                    | 300                               | 0,0                                                   | 352                                                         | -   | -   |
| 1                                                                                                                                                                                                                              | 600                               | 1,0                                                   | 239                                                         | 258 | 297 |

Tabla 8

| Catalizador de óxido de cromo promovido con 10 % de cinc<br>Medición de los niveles de subproductos no deseados<br>(% Pérdidas de Selectividad hacia Subproductos al 30 % por Conversión) |                                   |                                                       |                                                             |       |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------|-------|
| Catalizador                                                                                                                                                                               | Temperatura de Calcinación en °C. | % Contenido Cristalino Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Tratamiento en HF a Temperatura Elevada / Temperatura en °C |       |       |
|                                                                                                                                                                                           |                                   |                                                       | 380                                                         | 480   | 500   |
| Caso Base 1                                                                                                                                                                               | 300                               | 0,0                                                   | 4,365                                                       | -     | -     |
| 1                                                                                                                                                                                         | 600                               | 1,0                                                   | 0,567                                                       | 0,580 | 0,969 |

Se repitió el procedimiento descrito anteriormente para ensayar las propiedades de los catalizadores en la fluoración del precloroetileno, salvo que el precloroetileno se sustituyó por R123 y el objetivo era un 50 % de conversión de la alimentación R123.

Tabla 9

| Catalizador de óxido de cromo promovido con 10 % de cinc<br>Medición de la actividad de fluoración de R123 del catalizador<br>(Temperatura requerida para convertir un 50 % de la alimentación del R123) |                                   |                                                       |                                                             |     |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----|-----|
| Catalizador                                                                                                                                                                                              | Temperatura de Calcinación en °C. | % Contenido Cristalino Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Tratamiento en HF a Temperatura Elevada / Temperatura en °C |     |     |
|                                                                                                                                                                                                          |                                   |                                                       | 380                                                         | 480 | 500 |
| Caso Base 1                                                                                                                                                                                              | 300                               | 0,0                                                   | 329                                                         | -   | -   |
| 1                                                                                                                                                                                                        | 600                               | 1,0                                                   | 288                                                         | 307 | 336 |

En todas las Tablas anteriores "-" indica que no fue posible alcanzar el objetivo.

### Ejemplo 7

- 10 Se utilizaron un catalizador amorfo que comprende un 6 % de Zn y un catalizador que tiene un grado de cristalinidad del 1 % y que contiene un 6 % de Zn (obtenido como se describe en el Ejemplo 4) en un procedimiento para la producción de HFC-134a a partir de tricloroetileno y fluoruro de hidrógeno durante un tiempo de residencia fijo de aproximadamente 1 a 3 segundos.

| % Contenido Cristalino Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Temperatura de envejecimiento del catalizador (°C) |       |       |       |
|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------|-------|-------|
|                                                       | 460                                                | 500   | 519   | 527   |
| 0                                                     | 293,9                                              | 300,3 | 311,1 | 354,6 |
| 1                                                     | 287,4                                              | 288,7 | 293,8 | 324,7 |

- 15 El catalizador que comprende un 1 % de óxido de cromo cristalino era más activo y más estable que el material amorfo tal y como se evidenció con temperaturas más bajas exigidas para un 10 % de rendimiento en todas las condiciones de envejecimiento.

### Ejemplo 8

- 20 Se estudió la interacción entre la temperatura de calcinación, tiempo y atmósfera y su efecto sobre la cristalización de un catalizador de Zn al 6 %/cromo y se utilizaron procedimientos de modelos estadísticos para ilustrar cómo se pueden utilizar las condiciones de las calcinaciones para inducir diversos niveles de cristalinidad tal y como es requerido.

- 25 Se realizaron una serie de experimentos en los cuales muestras de 8 g de un catalizador de 6 % de cinc/cromo se sometieron a calcinación en un intervalo de condiciones y el nivel de cristalinidad inducido se determinó por difracción de rayos X:

| Tiempo de Calcinación (t, h) | Temperatura de Calcinación (T, °C) | Nitrógeno atmosférico: aire (D, v/v) | % Contenido Cristalino Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 4                            | 400,0                              | 15                                   | 1                                                     |
| 4                            | 400,0                              | 15                                   | 1                                                     |
| 2                            | 450,0                              | 20                                   | 9                                                     |
| 6                            | 350,0                              | 20                                   | 0                                                     |
| 2                            | 450,0                              | 10                                   | 18                                                    |
| 2                            | 350,0                              | 10                                   | 0                                                     |
| 6                            | 450,0                              | 20                                   | 20                                                    |
| 6                            | 350,0                              | 10                                   | 0                                                     |
| 6                            | 450,0                              | 10                                   | 30                                                    |
| 4                            | 400,0                              | 15                                   | 1                                                     |
| 2                            | 350,0                              | 20                                   | 0                                                     |

Se utilizaron procedimientos de modelado estadístico para generar una función polinómica que podía utilizarse para predecir el nivel de cristalinidad inducido en el catalizador dado t, T y D. Se descubrió que la cristalinidad se podía predecir utilizando la siguiente función polinómica:

5

$$\begin{aligned}
 \text{Xst} \quad (\%) &= -71,75 - 11,37 * \text{Tiempo} + 0,2050 * \text{Temperatura} + 0,975 * \\
 &\text{Dilución} + 0,03250 * \text{Tiempo} * \text{Temperatura} + 0,08750 * \text{Tiempo} * \text{Dilución} - \\
 &0,008500 * \text{Temperatura} * \text{Dilución} - 0,0002500 * \text{Tiempo} * \text{Temperatura} * \text{Dilución}
 \end{aligned}$$

La siguiente lista ilustra cómo esta función polinómica se puede utilizar para identificar las posibles soluciones de esta ecuación en la cual el nivel previsible de la cristalinidad del cromo sería < 4 %, es decir, en el intervalo óptimo:

10

| Número | Tiempo (horas) | Temperatura (°C) | Dilución (aire: nitrógeno v/v) |
|--------|----------------|------------------|--------------------------------|
| 1      | 4,000          | 436,5            | 13,86                          |
| 2      | 4,000          | 446,9            | 19,98                          |
| 3      | 4,000          | 440,4            | 10,45                          |
| 4      | 4,000          | 356,1            | 17,72                          |
| 5      | 4,000          | 391,8            | 16,42                          |
| 6      | 4,000          | 382,1            | 14,32                          |
| 7      | 4,000          | 444,9            | 12,35                          |
| 8      | 4,000          | 380,1            | 10,22                          |
| 9      | 4,000          | 444,6            | 19,20                          |
| 10     | 4,000          | 426,6            | 10,67                          |

**REIVINDICACIONES**

1. Un catalizador de fluoración basado en óxido de cromo que consiste en:  
óxido de cromo amorfo;  
óxido de cinc en una cantidad total de cinc del 0,5 al 25 % en peso del catalizador; y  
5      óxido de cromo cristalino en una cantidad total del 0,1 al 2,5 % en peso del catalizador;  
catalizador que está soportado o no soportado
2. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un área superficial de al menos 50 m<sup>2</sup>/g.
3. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 2 que tiene un área superficial de 70 a 250 m<sup>2</sup>/g.
4. Un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene un contenido de sulfato  
10      menor del 10 % p/p.
5. Un procedimiento para producir un catalizador tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, procedimiento que comprende el tratamiento térmico de un precursor de catalizador amorfo a una temperatura de 300 a 600 °C durante un periodo de 1 a 12 horas en una atmósfera de nitrógeno o una atmósfera que tiene un nivel de oxígeno del 0,1 al 10 % v/v de nitrógeno.
- 15      6. Un procedimiento para prefluorar un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, procedimiento que comprende el tratamiento térmico del catalizador a una temperatura de 250 a 500 °C durante un periodo de 1 a 16 horas a presión atmosférica o súper-atmosférica en presencia de fluoruro de hidrógeno.
7. Un procedimiento para producir un hidrocarburo fluorado, procedimiento que comprende hacer reaccionar un hidrocarburo halogenado con fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador tal como se define en una  
20      cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o un catalizador producido de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 6.
8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 que se realiza a una temperatura elevada en la fase vapor.
9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 u 8 para la producción de 1,1,1,2-tetrafluoretano o pentafluoretano.