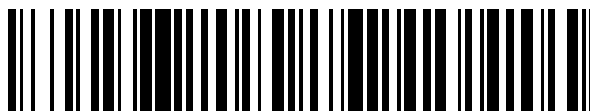


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 073**

51 Int. Cl.:

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

B01J 23/20 (2006.01)

B01J 23/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2005** **E 11000069 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015** **EP 2336101**

54 Título: **Método para preparar 1,1-difluoroetano**

30 Prioridad:

01.04.2004 US 816447

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

01.10.2015

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 Columbia Road, P.O. Box 2245
Morristown, NJ 07962-2245, US

72 Inventor/es:

MERKEL, DANIEL C.;
TUNG, HSUEH SUNG y
SHANKLAND, IAN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 547 073 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

Método para preparar 1,1-difluoroetano

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a un método mejorado para la preparación de 1,1-difluoroetano (HFC-152a) que es más económico y menos corrosivo que los métodos de preparación existentes. Adicionalmente, la invención proporciona un refrigerante a través de un método en fase vapor a baja temperatura que será más selectivo hacia el producto deseado que los métodos de preparación actuales.

Antecedentes de la invención

10 Los sistemas mecánicos de refrigeración y dispositivos de transferencia de calor relacionados tales como bombas de calor y acondicionadores de aire, utilizando líquidos refrigerantes son bien conocidos en la técnica para usos industriales, comerciales y domésticos. Los clorofluorocarbonos (CFC) se desarrollaron en la década de 1930 como refrigerantes para sistemas de este tipo. Sin embargo, desde la década de 1980 el efecto de los CFC sobre la capa de ozono de la estratosfera se ha convertido en el foco de gran atención. En 1987 un cierto número de Gobiernos firmó el Protocolo de Montreal para proteger el medio ambiente global estableciendo un calendario para la
15 eliminación gradual de los productos de CFC. Modificaciones subsiguientes de este protocolo aceleraron la eliminación gradual de estos CFCs y también programaron la eliminación gradual de los HCFCs. Por lo tanto, existe un requisito para una alternativa no inflamable y no tóxica para reemplazar estos CFCs y HCFCs. En respuesta a una demanda de este tipo la industria ha desarrollado un cierto número de hidrofluorocarbonos (HFCs) que tienen un potencial de agotamiento del ozono cero.

20 Hidrofluorocarbonos tales como difluorometano (HFC-32), 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a) y 1,1-difluoroetano (HFC-152a) no tienen esencialmente un potencial de agotamiento del ozono (ODP) y un bajo potencial de calentamiento global (GWP) y, por lo tanto, se ha encontrado que son refrigerantes aceptables y, en algunos casos, como agentes de soplado potenciales en la producción de espumas de plástico.

25 Es bien conocido en la técnica que mezclas licuadas de HF y haluro de antimonio, que se utilizan en reacciones de fluoración catalíticas de la técnica, son muy corrosivas para metales y aleaciones.

30 La Patente de EE.UU. N° 2.745.886 describe un procedimiento en fase vapor para la fluoración de una diversidad de hidrocarburos halogenados que utiliza un catalizador de fluoruro de cromo hidratado activado con oxígeno. De manera similar, la patente de EE.UU. N° 2.744.148 describe un proceso de fluoración de hidrocarburos halogenados en el que se utiliza un catalizador de alúmina activado con HF. La patente de EE.UU. N° 6.080.899 describe un proceso de hidrofluoración catalítico en fase líquida para producir hidrofluorocarbonos e hidroclorofluorocarbonos a partir de sus precursores más clorados.

35 Hay varios inconvenientes con estos procedimientos. Todos los procedimientos en fase vapor requieren temperaturas relativamente altas de entre 200 °C y 600 °C para producir cantidades apreciables de producto. En la práctica, estos procedimientos adolecen de una diversidad de problemas, incluyendo un bajo rendimiento del producto y una deficiente selectividad del producto, así como dificultades operativas tales como la descomposición de la alimentación y la mezcla de reacción y el entorno puede ser muy corrosivo.

40 Existe una necesidad de un proceso para la producción de 1,1-difluoroetano (HFC-152a) que sea más económico y menos corrosivo que los métodos de fabricación existentes y que proporcione la producción del producto deseado con un buen rendimiento y selectividad, incluso a temperaturas relativamente bajas. Las temperaturas de reacción relativamente más bajas que las de las invenciones anteriores permitirían minimizar el problema de la descomposición y la corrosión de la alimentación.

Compendio de la Invención

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de 1,1-difluoroetano (HFC-152a), comprendiendo el procedimiento:

- 45 (a) proporcionar un recipiente de reacción,
 (b) proporcionar en el recipiente de reacción carbono activado impregnado con un catalizador de fluoración de ácido de Lewis fuerte, en el que el catalizador de ácido de Lewis fuerte se selecciona del grupo que consiste en haluros de Sb,
 50 (c) activar el catalizador haciendo pasar a través del carbono activado impregnado con un catalizador de fluoración de ácido de Lewis fuerte gas fluoruro de hidrógeno anhidro y gas cloro,

- (d) poner en contacto, en un estado de vapor en el recipiente de reacción que contiene el catalizador activado, fluoruro de hidrógeno y uno o más hidrocarburos halogenados seleccionados del grupo que consiste en cloruro de vinilo, 1,2-dicloroetano y 1,1-dicloroetano durante 1 a 120 segundos a 40 hasta 200 °C para producir una corriente de producto que comprende producto o productos hidrofluorocarbonados correspondientes al o a los reaccionantes hidrocarbonados clorados, cloruro de hidrógeno, reaccionante o reaccionantes hidrocarbonados clorados que no han reaccionado, y fluoruro de hidrógeno que no ha reaccionado, y
- 5 (e) separar el o los productos hidrofluorocarbonados de la corriente de producto.

Descripción Detallada de la Invención y Realizaciones Preferidas

10 El procedimiento de esta invención comprende proporcionar un catalizador de fluoración en fase vapor mediante la impregnación de carbono activado con un catalizador de fluoración de ácido de Lewis fuerte, seleccionado de los haluros de Sb. El catalizador de fluoración soportado preparado se carga entonces en cualquier recipiente de reacción adecuado tal como un reactor de tubos o tubular de metal para producir un lecho de catalizador. El

15 recipiente de reacción se construye preferiblemente de materiales que son resistentes a los efectos corrosivos del fluoruro de hidrógeno tales como níquel y aleaciones que contienen níquel tales como Hastelloy®, Inconel® y Monel®. Alternativamente, sería adecuado también un recipiente de reacción revestido con fluoropolímeros. El lecho de carbono activado cargado con catalizador se activa entonces. Los procesos de activación consisten en hacer pasar gas Cl₂ y gas fluoruro de hidrógeno anhidro (AHF) por encima del lecho a temperaturas moderadas de 20 °C a 400 °C, más preferiblemente de entre 40 °C y 300 °C, y lo más preferiblemente de entre 50 °C y 200 °C. Para este

20 fin se puede emplear cualquier cantidad adecuada de gas cloro y fluoruro de hidrógeno anhidro suficiente para activar eficazmente el catalizador de fluoración. En general, para la activación del catalizador se emplea un mínimo de 1 mol de gas cloro por mol de catalizador de fluoración. Generalmente, la cantidad de gas de cloro empleada para este fin es de 1 mol a 10 moles, preferiblemente de 2 a 8 moles, y especialmente de 3 moles a 5 moles de gas de cloro por mol de catalizador. En general, para la activación del catalizador se emplea un mínimo de

25 aproximadamente 3 moles de gas fluoruro de hidrógeno anhidro por mol de catalizador de fluoración. Generalmente, la cantidad de gas fluoruro de hidrógeno anhidro empleado para este fin es de 3 moles a 10 moles, preferiblemente de 3 moles a 8 moles, y especialmente de 3 moles a 5 moles de gas fluoruro de hidrógeno anhidro por mol de catalizador.

30 El catalizador de fluoración de ácido de Lewis fuerte se selecciona preferiblemente entre haluros de Sb(V) soportados sobre haluros el carbono activado. La cantidad de catalizador empleado será cualquier cantidad catalíticamente eficaz adecuada suficiente para convertir el hidrocarburo halogenado reactivo en el producto hidrofluorocarbonado en la reacción en fase gaseosa de esta invención.

35 El reaccionante hidrocarburo halogenado empleado en el procedimiento de esta invención es un hidrocarburo halogenado o una mezcla de dos o más hidrocarburos halogenados seleccionados de un grupo de cloruro de vinilo, 1,2-dicloroetano y 1,1-dicloroetano. Preferiblemente, el reaccionante hidrocarburo halogenado es cloruro de vinilo. El hidrocarburo halogenado o una mezcla de dos o más hidrocarburos halogenados se pone en contacto con HF en presencia del catalizador de fluoración de ácido de Lewis soportado con carbono activado en el recipiente de reacción para producir una corriente de producto de hidrofluorocarbonos, cloruro de hidrógeno ("HCl") correspondiente, material de partida que no ha reaccionado y fluoruro de hidrógeno ("HF") que no ha reaccionado. El

40 o los productos hidrofluorocarbonados deseados se separan de la corriente de producto, generalmente en forma pura. La relación de reaccionante fluoruro de hidrógeno a reaccionante hidrocarburo halogenado empleado en el procedimiento de esta invención será generalmente de 2: o mayor. Generalmente, esta relación será de 2: hasta 50:1, preferiblemente de 2:1 a 30:1, y más preferiblemente de 2:1 a 20:1.

45 Antes de que los reaccionantes fluoruro de hidrógeno e hidrocarburos clorados se introduzcan en el recipiente de reacción, estos reaccionantes se pueden precalentar, si se desea. La temperatura de precalentamiento variará generalmente con el reaccionante hidrocarbonado clorado empleado. Básicamente, los reaccionantes fluoruro de hidrógeno e hidrocarburos clorados deben estar en la fase gaseosa (vapor) antes de entrar en la zona de reacción. Esta etapa de precalentamiento se puede emplear también para proporcionar alimentaciones de reaccionantes vaporizadas y sobrecalentadas, aunque esto no es necesario. El precalentamiento de las alimentaciones de

50 reaccionantes generalmente será suficiente para calentarlas hasta aproximadamente la temperatura de reacción antes de que entren en la zona de reacción. La temperatura mantenida en la zona de reacción en el recipiente de reacción estará generalmente en un intervalo de 40 °C a 400 °C, preferiblemente en un intervalo de 50 °C a 300 °C, más preferiblemente en un intervalo de 50 °C a 250 °C, y lo más preferiblemente en un intervalo de 60 °C a 200 °C.

55 La presión empleada en la zona de reacción generalmente no es crítica y puede estar en la atmosférica, super-atmosférica o bajo vacío. Se empleará generalmente una presión de entre 34 kPa (5 psia) y 1482 kPa (215 psia),

preferiblemente de 69 kPa (10 psia) a 1241 kPa (180 psia), y preferiblemente de 103 kPa (15 psia) a 793 kPa (115 psia). Lo más preferiblemente, la reacción se realiza a entre 103 kPa (15 psia) y 793 kPa (115 psia).

5 El tiempo de contacto, el tiempo requerido para que los reaccionantes pasen a través del lecho de catalizador suponiendo un lecho de catalizador vacío de 100%, es de 1 a 120 segundos, preferiblemente de 2 a 60 segundos, más preferiblemente de 4 a 50 segundos, y lo más preferiblemente de 5 a 30 segundos. La reacción puede llevarse a cabo ya sea como una reacción por tandas o como una reacción continua. En general, se prefiere llevar a cabo la reacción como una reacción continua.

10 Con el fin de mantener una buena actividad del catalizador en el recipiente de reacción, se preferirá, por lo general, co-alimentar gas cloro al recipiente de reacción con el fluoruro de hidrógeno y clorar así las alimentaciones de reaccionantes hidrocarbonados. Cuando la reacción se lleva a cabo como una reacción continua, la cantidad de gas de cloro co-alimentado a la zona de reacción será un mínimo de 0,005 moles de gas cloro por mol de alimentación de reaccionante orgánico. Generalmente, la cantidad de gas cloro co-alimentado a la zona de reacción para este fin en una reacción continua será de 0,005 moles a 0,1 moles, preferiblemente de 0,01 moles a 0,05 moles, más preferiblemente de 0,01 moles a 0,025 moles, de gas cloro por mol de alimentación de reaccionante orgánico. Si la reacción se lleva a cabo como una reacción por tandas, la cantidad de cloro gas co-alimentado empleada para este fin será de un mínimo de 1 mol de gas cloro por mol de catalizador de fluoración de ácido de Lewis. Generalmente, la cantidad de gas cloro co-alimentado a la zona de reacción para este fin en una reacción por tandas será de 1 mol a 10 moles, preferiblemente de 2 moles a 8 moles, y más preferiblemente de 3 moles a 5 moles, por mol de catalizador de fluoración de ácido de Lewis.

20 Los productos intermedios sub-fluorados en la corriente de producto, de la que el o los productos hidrofluorocarbonados deseados han sido separados, pueden ser, y preferiblemente son retroalimentados a la zona de reacción del recipiente de reacción. También es deseable reciclar los reaccionantes que no han reaccionado de la corriente de producto, de la que el o los productos hidrofluorocarbonados deseados han sido separados, de vuelta a la zona de reacción del recipiente de reacción.

25 Se puede emplear cualquier método adecuado de separar el producto hidrofluorocarbonado deseado de la corriente de producto tal como, por ejemplo, destilación.

La invención se ilustra mediante los siguientes Ejemplos.

Ejemplo 1 (No de la Invención)

30 La reacción de fluoración en fase vapor se llevó a cabo en un reactor Monel® de 2,54 cm de diámetro x 81 cm de largo. El reactor se calentó con un horno eléctrico. El reactor fue precedido por un vaporizador, que también se calentó eléctricamente, que aseguraba que todas las alimentaciones al reactor se encontraran en el estado gaseoso antes de entrar en la zona de reacción. El reactor se cargó con 242 ml de catalizador de SbCl_5 soportado que se preparó y activó mediante el siguiente método. Este catalizador de SbCl_5 se preparó impregnando SbCl_5 (169 g) sobre carbono Calgon PCB (4 x 10 mallas) activado 20 (340 ml). Se cargó al reactor y se activó en el reactor antes de su uso. Los procesos de activación fueron como sigue. En primer lugar, nitrógeno se hizo fluir a razón de 20 ml/min sobre el catalizador. En esta atmósfera de nitrógeno, el reactor se calentó a 100 °C. Después, se dejó que HF anhidro y cloro fluyeran a través del reactor a razón de 0,25 g/min y 0,3 25 g/min, respectivamente, durante 1 hora. Después de pasada la hora el flujo de cloro se interrumpió, al tiempo que HF y N_2 continuaron fluyendo a través del lecho de catalizador. Se midió el caudal de cloro utilizando un caudalímetro másico Hastings y controlador. El caudal de HF fue controlado y medido mediante un caudalímetro másico Porter Liquiflow conectado a un DCS (Sistema de Control de Distribución) Honeywell PlantScape y fue confirmado por el cambio de peso en el cilindro de origen.

45 Con la temperatura del reactor ya a 100 °C y la presión atmosférica, el caudal de HF se aumentó a 1,0 g/min, en cuyo momento se detuvo el flujo de N_2 . La alimentación de HF sola se hizo pasar sobre el catalizador a este caudal durante aproximadamente ½ hora para asegurar una activación completa del catalizador antes iniciar la alimentación de cloruro de metileno (HCC-30) a un caudal de aproximadamente 0,31 g/min. Esto proporcionó una relación molar de HF a HCC-30 de entre 7:1 - 8:1. El caudal para los reaccionantes, HCC-30 y HF, se midió con el caudalímetro másico Porter Liquiflow y se controló mediante un DCS (Sistema de Control de Distribución) Honeywell PlantScape y se confirmó por el cambio en peso en los respectivos cilindros de origen. El tiempo de contacto fue de 9 segundos. 50 El tiempo de contacto se define como el volumen a granel (en ml) de catalizador dividido por el caudal volumétrico de los reaccionantes (en ml/s). La salida del reactor se muestreó directamente en un GC en línea, es decir, un cromatógrafo de gases Perkin Elmer 8500, utilizando una columna Fluorocol y detector de FID, de modo que las cantidades de especies orgánicas que salen del reactor se podían determinar durante la operación del proceso. La reacción en fase vapor prosiguió bastante bien a 100 °C y a la presión atmosférica. La conversión de HCC-30 en

estas condiciones fue de 95,16% sobre una base molar. La selectividad de HFC-32 sobre la base de % en moles fue de 96,66% y el compuesto intermedio HCFC-31 tenía una selectividad de 2,18%.

Ejemplo 2 (No de la Invención)

5 El catalizador se sometió al mismo proceso de preparación y activación al que se describe en el Ejemplo 1. El reactor se calentó a 180 °C a presión atmosférica y las alimentaciones de HF y HCC-30 fueron re-iniciadas a las mismas tasas que en el Ejemplo 1. El nuevo tiempo de contacto fue de 7,25 segundos. La reacción se realizó en estas condiciones durante 9 horas, tiempo durante el cual la salida del reactor se muestreó de nuevo directamente en una GC en línea. La conversión de HCC-30 sobre una base molar era 96,74%. La selectividad de HFC-32 sobre la base de % en moles fue 96,93% y el compuesto intermedio HCFC-31 tenía una selectividad de 2,16%. La principal impureza observada por GC/MS fue HCC-40, cuya selectividad fue de 0,88% en moles.

Ejemplo 3 (No de la Invención)

15 La reacción de fluoración en fase vapor se lleva a cabo en el mismo reactor Monel® de 2,54 cm de diámetro x 81 cm de largo, precedido por un vaporizador como en los Ejemplos 1 y 2. El reactor se calienta con un horno eléctrico 3.0. El reactor se carga con 100 ml de catalizador de SbCl₅ soportado que se prepara y se activa por los mismos procesos a como se describen en el Ejemplo 1. El reactor se mantiene a 100 °C y a presión atmosférica. El caudal de HF se ajusta a 0,35 g/min y el 1,1-dicloroetileno (VDC) se inicia a 0,28 g/min. Esto proporciona una relación molar de HF a VDC 15 de 8:1. El tiempo de contacto es de 10 segundos. La reacción se realiza en estas condiciones hasta que se alcanzan condiciones de reacción estables. La reacción se vigila tomando muestras de efluente del reactor directamente en una GC en línea según se describe en los Ejemplos 1 y 2. La conversión del VDC es > 95% sobre una base molar. El producto HFC-143a deseado se produce con buenos rendimientos (> 80% sobre una base molar) en estas condiciones, siendo la mayoría de los demás productos intermedios HCFC-141b y HCFC-142b.

Ejemplo 4

25 En un proceso similar al descrito en los Ejemplos anteriores, cuando se emplea cloruro de vinilo como reaccionante hidrocarbonado halogenado, se produce 1,1-difluoroetano (HFC-152a) en la reacción catalizada, en fase vapor, de esta invención.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de 1,1-difluoroetano (HFC-152a), comprendiendo el procedimiento:
 - (a) proporcionar un recipiente de reacción,
 - 5 (b) proporcionar en el recipiente de reacción carbono activado impregnado con un catalizador de fluoración de ácido de Lewis fuerte, en el que el catalizador de ácido de Lewis fuerte se selecciona del grupo que consiste en haluros de Sb,
 - (c) activar el catalizador haciendo pasar a través del carbono activado impregnado con un catalizador de fluoración de ácido de Lewis fuerte gas fluoruro de hidrógeno anhidro y gas cloro,
 - 10 (d) poner en contacto, en un estado de vapor en el recipiente de reacción que contiene el catalizador activado, fluoruro de hidrógeno y uno o más hidrocarburos halogenados seleccionados del grupo que consiste en cloruro de vinilo, 1,2-dicloroetano y 1,1-dicloroetano durante 1 a 120 segundos a 40 hasta 200 °C para producir una corriente de producto que comprende producto o productos hidrofluorocarbonados correspondientes al o a los reaccionantes hidrocarbonados clorados, cloruro de hidrógeno, reaccionante o reaccionantes hidrocarbonados clorados que no han reaccionado, y fluoruro de hidrógeno que no ha reaccionado, y
 - 15 (e) separar el o los productos hidrofluorocarbonados de la corriente de producto.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los reaccionantes fluoruro de hidrógeno e hidrocarburos clorados en la etapa (d) se precalientan a una fase gaseosa antes de su introducción en el recipiente de reacción.

- 20 3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad de fluoruro de hidrógeno anhidro empleada para activar el catalizador en la etapa (c) está en el intervalo de 3 a 10 moles de fluoruro de hidrógeno por mol de catalizador de fluoración y la cantidad de gas cloro empleada para activar el catalizador en la etapa (c) está en el intervalo de 1 a 10 moles de gas cloro por mol de catalizador de fluoración.

- 25 4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la cantidad de gas fluoruro de hidrógeno es de 3 a 5 moles por mol de catalizador de fluoración y la cantidad de gas cloro es de 3 a 5 moles por mol de catalizador de fluoración.

5. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la reacción se realiza de forma continua y al menos 0,005 moles de gas cloro por mol de reaccionante o reaccionantes hidrocarbonados clorados se co-alimenta al recipiente de reacción en la etapa (d) para mantener la actividad del catalizador.

- 30 6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la cantidad de gas cloro co-alimentada al recipiente de reacción es de 0,01 a 0,025 moles de gas por mol de reaccionante o reaccionantes hidrocarbonados clorados.

7. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación cantidad de fluoruro de hidrógeno a la cantidad de reaccionante o reaccionantes hidrocarbonados halogenados en la etapa
- 35 (d) es al menos 2:1.

8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la relación de fluoruro de hidrógeno a la cantidad de reaccionante o reaccionantes hidrocarbonados halogenados en la etapa (d) es de 2:1 a 20:1.

9. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la reacción en la etapa (d) se realiza a una temperatura dentro del intervalo de 60 °C a 200 °C.

- 40 10. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la reacción en la etapa (d) se realiza a una presión de 69 a 1482 kPa (10 psia a 215 psia).

11. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el reaccionante hidrocarbonado clorado en la etapa (d) comprende cloruro de vinilo.

- 45 12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la reacción en la etapa (d) se realiza como una reacción continua, y productos intermedios sub-fluorados en la corriente de producto, de los que se ha separado el producto hidrofluorocarbonado, se reciclan de nuevo al recipiente de reacción.

13. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el producto hidrofluorocarbonado separado de la corriente de producto es un producto hidrofluorado puro.

14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad de fluoruro de hidrógeno empleada para activar el catalizador en la etapa (c) está en el intervalo de 3 a 10 moles de fluoruro de hidrógeno por mol de catalizador de fluoración y la cantidad de gas cloro empleada para activar el catalizador en la etapa (c) está en el intervalo de 1 a 10 moles de gas cloro por mol de catalizador de fluoración, los reaccionantes fluoruro de hidrógeno e hidrocarburos halogenados en la etapa (d) se precalientan a una fase gaseosa antes de su introducción en el recipiente de reacción, la relación de fluoruro de hidrógeno a la cantidad de reaccionante o reaccionantes hidrocarbonados halogenados en la etapa (d) es de 2:1 a 20:1, la reacción en el recipiente de reacción se realiza a una temperatura dentro del intervalo de 60 °C a 200 °C y a una presión igual a la presión atmosférica, y el o los reaccionantes hidrocarbonados halogenados se seleccionan del grupo que consiste en cloruro de vinilo y 1,1-dicloroetano.