(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 674 149**

(51) Int. Cl.:

B01J 37/26	(2006.01)
B01J 23/06	(2006.01)
B01J 23/86	(2006.01)
B01J 37/02	(2006.01)
C07C 17/20	(2006.01)
C07C 17/21	(2006.01)
B01J 27/138	(2006.01)
B01J 21/18	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2012** **PCT/EP2012/070126**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **18.04.2013** **WO13053800**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2012** **E 12772776 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018** **EP 2766117**

(54) Título: **Fluoración catalítica en fase gaseosa de 1,1,2-tricloroetano y/o 1,2-dicloroeteno para producir 1-cloro-2,2-difluoroetano**

(30) Prioridad:

12.10.2011 IN MM29382011

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.06.2018

(73) Titular/es:

BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH (100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE

(72) Inventor/es:

LUI, NORBERT;
PAMULAPARTHY, SHANTHAN RAO;
PVSS, SRINIVAS;
VIJAYA, THOMAS;
MADABHUSHI, SRIDHAR;
YADLA, RAMBABU;
BANDA, NARSAIAH y
PAZENOK, SERGII

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 674 149 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

Fluoración catalítica en fase gaseosa de 1,1,2-tricloroetano y/o 1,2-dicloroeteno para producir 1-cloro-2,2-difluoroetano

La presente invención se refiere a la fluoración catalítica en fase gaseosa (fase vapor) de 1,1,2-tricloroetano (140 o TCE) y/o 1,2-dicloroeteno (1130 o DCE) usando fluoruro de hidrógeno (HF) para producir 1-cloro-2,2-difluoroetano (es decir, 1,1-difluoro-2-cloroetano o 142).

El 1-cloro-2,2-difluoroetano es conocido por ser útil como agente de expansión de espuma y puede usarse como material de partida en la preparación de productos agroquímicos o farmacéuticos (véase el documento PCT/EP2011/059691). Se conocen varios procedimientos para la preparación de fluoruros de hidrocarburos en fase gaseosa (véase el documento WO 01/74483 y la técnica anterior mencionada en el mismo).

El documento FR 2 783 820 A1 describe, por ejemplo, un procedimiento para la preparación de 142. En este procedimiento de preparación se fluora 1,1,1-tricloroetano (T112) con HF en fase gaseosa o líquida. La reacción en fase gaseosa se realiza a una temperatura de entre 120 °C y 400 °C usando un catalizador de cromo sólido o un catalizador de cromo depositado sobre carbono, Al_2O_3 o AlF_3, o depositado sobre un soporte de aluminio oxifluorado. La reacción de T112 con HF para dar T142 en fase gaseosa proporcionó el 78 % de T142 a una tasa de conversión de T112 del 100 %. Se ha informado que el catalizador usado para esta reacción consiste en el 58,6 % de flúor, el 25,9 % de aluminio, el 6,4 % de níquel, el 6,0 % de cromo y el 3,1 % de oxígeno. Se indica que el parámetro de densidad de dicho catalizador es de 0,85 g/ml y la superficie BET de 23 m^2/g.

El documento EP 1 008 575 A1 (que es un documento equivalente a los documentos US 2002/0183569 A1 y US 6.063.969 B) describe una fluoración catalítica en fase gaseosa de 140 con HF para preparar 142. El catalizador puede encontrarse en un soporte o estar sin soporte. Es preferente usar una sal fluorada de óxido de cromio (Cr_2O_3). En el ejemplo dado en dicho documento, se usa Cr_2O_3 sin soporte y se convierte en una sal fluorada mediante alimentación conjunta de una mezcla de HF y aire sobre el lecho del catalizador durante 18 horas a 380 °C. La fluoración catalítica en fase gaseosa según el ejemplo dado en dicho documento se realizó con los parámetros siguientes: la relación molar de HF: 140 fue de 7,8 : 1, la temperatura de reacción fue de 220 °C, la presión fue de 150 psi (~1000 kPa) y el tiempo de contacto fue de 34 segundos, lo que condujo a una conversión del 100 % de 140 con una selectividad del 70,2 % para 142.

El documento EP 1 008 574 A1 describe una fluoración catalítica en fase gaseosa de 1,2-dicloroeteno (1130) para preparar 142 en presencia de un catalizador. El catalizador es preferentemente una sal fluorada de antimonio en un soporte o sin soporte (en particular $SbCl_5$). En el ejemplo 1, similar al documento EP 1 008 575 A1, se convierte Cr_2O_3 sin soporte en una sal fluorada mediante alimentación conjunta de una mezcla de HF y aire sobre el lecho del catalizador durante 18 horas a 380 °C. Entonces, la fluoración catalítica en fase gaseosa según el ejemplo 1 se realizó con los parámetros siguientes: la relación molar de HF: 1130 fue de 6,5 : 1, la temperatura de reacción fue de 220 °C, la presión fue de 150 psi (~1000 kPa) y el tiempo de contacto fue de 34 segundos, lo que condujo a una conversión del 88,3 % de 1130 con una selectividad del 84,2 % para 142.

En el ejemplo 2 del documento EP 1 008 574 A1, un catalizador de $SbCl_5$ sobre carbono activo se activó a 50 °C mediante alimentación conjunta de una mezcla de HF y nitrógeno sobre el lecho del catalizador durante 18 horas para dar la sal fluorada. La fluoración catalítica en fase gaseosa según el ejemplo 2 se realizó después con los parámetros siguientes: la relación molar de HF: 1130 fue de 6,5 : 1, la temperatura de reacción fue de 120 °C, la presión fue de 120 psi (~800 kPa) y el tiempo de contacto fue de 34 segundos, lo que condujo a una conversión del 95 % de 1130 con una selectividad del 94,9 % para 142.

Rao J.M. y col. ("Effect of acid strength of a precipitated chromia/alumina catalyst on the conversion and selectivity in the fluorination of 2-chloro-1,1,1-trifluoroethane to 1,1,1,2-tetrafluoroethane", Journal of Fluorine Chemistry, Elsevier, vol. 95, n.º 1-2 (1999), pág. 177 - 180) <u>se dirige a catalizadores de fluoración, pero no trata de un procedimiento para la preparación de 1-cloro-2,2-difluoroetano por fluoración usando un catalizador que se basa en $FeCl_3$ y $MgCl_2$.</u>

Al buscar un modo eficaz de preparación de 1-cloro-2,2-difluoroetano a gran escala, los inventores encontraron que el uso de los catalizadores descritos en los documentos EP 1 008 574 A1 o EP 1 008 575 A1 no es satisfactorio. En particular, las tasas de conversión publicadas y la selectividad hacia la preparación de 142 no pudieron reproducirse con el sistema de fluoración descrito (véanse los ejemplos B1 y B2 del presente documento).

Por lo tanto, era deseable encontrar un procedimiento selectivo para la preparación de 142 con el que pueda lograrse un buen rendimiento productivo en volumen y que minimice la necesidad de operaciones de purificación después del procedimiento de fluoración y encontrar catalizadores adecuados para la preparación de 142.

Los inventores han encontrado ahora un procedimiento para la preparación de 1-cloro-2,2-difluoroetano (142) partiendo de 1,1,2-tricloroetano (140) <u>usando</u> catalizadores específicos con los que se pueden lograr una tasa de conversión alta del producto de partida 140 y, particularmente, también del intermedio principal, es decir 1,2-dicloroeteno (1130). Esta selectividad combinada de estos catalizadores hacia el intermedio 1130 y el producto 142 es particularmente ventajosa para llevar a cabo el procedimiento según la invención de un modo continuo y asegurar

un rendimiento alto y eficaz de 142. Llevando a cabo el procedimiento según la invención no tuvieron lugar ni una hipofluoración ni una hiperfluoración reseñables.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de 1-cloro-2,2-difluoroetano (142) que comprende una fluoración catalítica en fase gaseosa de 1,1,2-tricloroetano usando catalizadores específicos, habiéndose fluorado el catalizador antes de usarlo.

En una realización del procedimiento según la invención 140 o 1130 se fluoran con HF para dar 1-cloro-2,2-difluoroetano (142) en las condiciones descritas en el presente documento.

En otra realización del procedimiento según la invención 140 y 1130 se fluoran simultáneamente con HF en el reactor en las condiciones descritas en el presente documento, mientras que la alimentación de 140 y 1130 al reactor se realiza mediante líneas de alimentación separadas.

La presente invención se refiere a un procedimiento que requiere el uso de un catalizador que se prepara mediante deposición conjunta de $FeCl_3$ y $MgCl_2$ sobre cromia-alúmina y que se ha fluorado tratando el catalizador con un agente de activación que contiene flúor a temperaturas que no excedan 400 ºC. Se entiende que las sales mencionadas anteriormente pueden usarse como hidratos de sales tal como se ejemplifica en los ejemplos. Cualquier referencia a las sales mencionadas anteriormente incluye, por lo tanto, los hidratos de sus sales.

El procedimiento según la invención se lleva a cabo preferentemente de un modo continuo (en continuo). Los inventores hallaron que la actividad de los catalizadores usados dura varios días (por ejemplo, más de 400 horas). Esta es una característica clave para que un catalizador sea adecuado para usar en un proceso continuo. Con el transcurso de la reacción, los catalizadores pueden envenenarse con subproductos de la reacción, suciedad adherida o moléculas pequeñas que contienen carbono, que son consecuencia de la descomposición de los materiales de partida, el producto deseado o los subproductos.

Se sabe que el grado de conversión en el procedimiento y en la selectividad de un catalizador dependen del tiempo de residencia (tiempo de contacto) que determina el índice W/F, es decir peso del catalizador/caudal de materiales brutos en moles. Se ha hallado que el índice W/F preferente en la fluoración de 140 para dar 142 se encuentra en el intervalo de 100 a 300, preferentemente en el intervalo de 200 a 250; y en la fluoración de 1130 para dar 142 el índice W/F se encuentra en el intervalo de 250 a 500, preferentemente en el intervalo de 300 a 450, del modo más preferente en el intervalo de 300 a 400.

El tiempo de contacto en la presente reacción puede variar de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 segundos, preferentemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 130 segundos. Un tiempo de contacto largo tiene como consecuencia a menudo la formación de una cantidad y un número considerable de subproductos y un tiempo de contacto corto puede tener como consecuencia una tasa de conversión reducida y, por lo tanto, una reacción menos eficaz.

Los catalizadores pueden usarse en todas las formas, tales como esferas, tabletas o productos extrudidos. La forma del catalizador depende a menudo de la forma del soporte. Los productos extrudidos son a menudo gránulos de tamaño pequeño (por ejemplo, con tamaños de aproximadamente 2,5 mm) que pueden prepararse mediante procedimientos conocidos. La forma del catalizador no tiene efectos sobre su actividad.

Antes de usarlo en el procedimiento según la invención, el catalizador se somete a pretratamiento y se activa antes de usarlo.

Para el pretratamiento, el catalizador se carga en el reactor. Se hace pasar nitrógeno gaseoso sobre el lecho del catalizador partiendo a una temperatura de 120 °C y se aumenta gradualmente la temperatura a aproximadamente 400 °C. El reactor se mantiene a esta temperatura durante 1 a 50 horas, preferentemente durante 5 a 30 horas, más preferentemente durante 24 horas. El tiempo de contacto puede variar. Preferentemente, el tiempo de contacto se encuentra en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 segundos, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 segundos.

Después del pretratamiento, la temperatura del reactor se reduce a una temperatura de aproximadamente 150 °C. Después, se alimenta sobre el lecho del catalizador el agente de activación solo o conjuntamente con un vehículo gaseoso inerte, tal como aire o nitrógeno. Durante esta primera etapa de la activación del catalizador, tiene lugar una reacción exotérmica y puede haber evolución de agua. Ajustando los caudales del agente de activación y/o el vehículo gaseoso inerte se controla la temperatura del lecho del catalizador de modo que no exceda los 400 °C. Cuando ha cesado la evolución de agua y la reacción exotérmica se ha detenido, lo que puede tardar aproximadamente de 20 a 30 horas, la temperatura del lecho del catalizador se lleva lentamente a 375 °C. Ahora puede detenerse la alimentación del reactor con el vehículo gaseoso inerte y la activación del catalizador, que es básicamente la fluoración del catalizador con el agente de activación (preferentemente con HF), se continúa durante un periodo de aproximadamente 15 a aproximadamente 40 horas, preferentemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 30 horas a aproximadamente 375 °C. La activación está completa cuando el contenido de humedad de la activación es inferior a un umbral determinado, preferentemente el 1 % (v/v). Ahora el catalizador está activado y listo para usar en el procedimiento según la invención.

La temperatura del lecho del catalizador se reduce después a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 180 a 300 °C, preferentemente de aproximadamente 200 °C, y el sistema se presuriza cerrando la válvula de salida del reactor para obtener aproximadamente 300 a 400 kPa (que son 3 - 4 kg) de presión.

El agente de activación es un agente que es capaz de fluorar el catalizador. El agente de activación es preferentemente HF. Si se usa HF, este puede alimentarse al sistema como gas o como líquido. Si se alimenta como líquido, es esencial que el sistema de reacción comprenda un evaporador. En la primera parte de la etapa de activación que se ha indicado anteriormente, se alimenta HF preferentemente sobre el lecho del catalizador como una mezcla de volúmenes aproximadamente iguales de HF y vehículo gaseoso inerte (en particular aire o nitrógeno). La concentración de HF en aire o nitrógeno puede variar de aproximadamente el 1 al 20 % en moles de HF.

La reacción de fluoración según la invención puede iniciarse introduciendo HF, 140 y/o 1130 en un evaporador, mientras que las cantidades de alimentación de HF, 140 y/o 1130 se ajustan para proporcionar las relaciones molares y el tiempo o los tiempos de contacto deseados. El 140 y el HF se introducen preferentemente por medio de dos líneas independientes. El 1130 puede introducirse conjuntamente con el 140 o por medio de otra línea independiente. La mezcla gaseosa resultante se deja después que entre en el reactor a la temperatura y presión de reacción requeridas.

El reactor es normalmente un reactor tubular que está cargado con catalizador, formando el catalizador el denominado lecho del catalizador.

De forma ventajosa, la temperatura y la presión de reacción se mantienen durante el transcurso de la fluoración en fase gaseosa. El producto final deseado 142 y el intermedio 1130 se preparan de este modo y esta corriente de producto que contiene también HF se deja después que salga del reactor para separarla de subproductos de la reacción no deseados y materiales de partida que no han reaccionado tales como HF. En el procedimiento según la invención, 1130 y HCl son los únicos subproductos que están presentes en cantidades significativas.

Después, la corriente de producto se depura, lo que significa que la corriente se hace pasar/se guía a un refrigerador que contiene agua a una temperatura de aproximadamente 0 °C a 5 °C para eliminar el HF sin reaccionar y el HCl que se forma durante la reacción. La capa orgánica formada en el refrigerador, que contiene el 142 deseado, se separa de la capa acuosa, se lava con agua y se seca con sulfato de sodio y se analiza usando cromatografía de gases.

Durante el procedimiento continuo, 1130 y 140 se separan de 142 y después se hacen circular para alimentarlos al reactor, para aprovisionar de combustible el procedimiento continuo. La separación puede realizarse mediante destilación en una columna de vidrio. Si se usa la destilación, entonces la reacción con presión tiene la ventaja adicional de que se alimenta directamente la corriente de producto a la columna de destilación que también opera con presión, para la separación de 140 y 1130 y para recuperar y reciclar los materiales de partida sin reaccionar HF y 140.

En el procedimiento según la invención, la relación molar de HF con respecto a 140 y/o 1130 se encuentra en el intervalo de aproximadamente 2:1 a 30:1. Preferentemente, la relación molar de HF con respecto a 140 y/o 1130 se encuentra en el intervalo de 3:1 a aproximadamente 12:1.

El procedimiento según la invención puede llevarse a cabo a una temperatura que varía de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 350 °C, preferentemente de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 300 °C y puede llevarse a cabo a presión normal o elevada. La presión de operación puede ser de hasta 2500 kPa. Preferentemente, la presión de operación se encuentra en el intervalo de aproximadamente 400 a aproximadamente 2000 kPa.

Ejemplo - Preparación del catalizador

Todos los productos químicos usados son de grado comercial. Se usa agua desmineralizada (agua DM) en todo el procedimiento. Si no se indica lo contrario, temperatura ambiente se refiere a temperaturas de aproximadamente 28 °C.

<u>[Catalizador A] – cromia Cr_2O_3 amorfa usada como productos extrudidos (aglomerados)</u>

Se prepara una solución acuosa de trióxido de cromo mediante disolución lenta de 1,04 kg de CrO_3 en 12,6 kg de agua y agitación continua en un recipiente de Al (acero inoxidable) con camisa de vapor. Se añade alcohol etílico (1,5 litro) a intervalos regulares a la solución de trióxido de cromo teniendo cuidado de observar que la exotermia está adecuadamente bajo control. La mezcla de reacción se somete a reflujo a 100 ^{o}C. Se continúa con el reflujo hasta que todo el óxido de cromo se ha reducido, lo que viene indicado por la aparición de un gel marrón oscuro. El reactor se enfría y la suspensión se transfiere a una unidad evaporadora de cono nominal para concentrar el gel. La torta húmeda (1,1 kg) se descargó, se secó y se convirtió en polvo en un molino de un recipiente. Se extrudió una porción del catalizador en polvo. Los productos extrudidos se calcinaron a 400 ^{o}C en atmósfera de nitrógeno. El área superficial se mide, encontrándose en el intervalo de 200 – 230 m^2/g. El análisis por rayos X indica naturaleza amorfa.

[Catalizador B] – cromia-alúmina (Cr_2O_3/Al_2O_3) amorfa

Se prepararon una solución acuosa de $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (820 g) en 3 kg de agua DM y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (3,46 kg) en 10 kg de agua DM por separado con agitación y se mezclaron, y después se diluyó adicionalmente con 17 kg de agua DM. Se preparó una solución de amoniaco diluida (al 10 %) y se descargó a una velocidad de 10 g/min durante un periodo de 8 – 10 horas a la solución iónica metálica anterior. Se observa precipitación a partir de un pH de 3,3 y la adición de solución de amoniaco se mantuvo hasta que se alcanzó un pH de la suspensión de 7,8. La suspensión se calentó a 90 °C durante 3 horas y se filtró. La torta húmeda se lavó con agua caliente (2 kg) y después con agua fría (2 kg) y se secó parcialmente a 70 °C y se extrudió a través de una boquilla de 4 mm. Los productos extrudidos de catalizador se secaron (500 g) en aire caliente a 90 °C durante 1 hora y a 100 °C durante 2 horas. Finalmente, los productos extrudidos de catalizador se calcinaron a 400 °C durante 22 horas con manta de nitrógeno. Se halló que el área superficial se encontraba en el intervalo de 250 – 300 m^2/g. El análisis por rayos X indica naturaleza amorfa.

[Catalizador C] Cr_2O3 / Al_2O_3 / $FeCl_3$ / $MgCl_2$

Una mezcla de 5,98 g de $FeCl_3$ (97 %) (0,0368 moles) y 14,85 g de $MgCl_2$ $7H_2O$ (0,0671 moles) se disuelve en 40 g de agua destilada y se añade a 80 g de los productos extrudidos de cromia-alúmina (Cr_2O_3/Al_2O_3) amorfas descritos como catalizador B y se agita lentamente a temperatura ambiente durante 3 a 4 horas. El exceso de agua se elimina al vacío y el catalizador resultante se seca en un horno a 130 °C durante 12 – 15 horas hasta peso constante. Se halló que el área superficial era de 78 m^2/g. El análisis por rayos X indica naturaleza amorfa.

[Catalizador D] Al_2O_3 / $ZnCl_2$

Se suspenden 100 g de extrudidos de γ-Al_2O_3 disponibles comercialmente en una solución de 5 g de $ZnCl_2$ (0,0368 moles) en agua DM (40 g) y se agita durante 2 – 3 h. El exceso de agua se elimina al vacío y el catalizador resultante se seca en un horno a 130 °C durante 10 a 12 horas hasta peso constante. Se determina que la superficie es de 191,26 m^2/g y el análisis por difracciones de rayos X indica naturaleza amorfa.

[Catalizador E] Cr_2O_3 (20 %) – Ni (5 %) sobre carbono

Se disuelven 317,4 g (0,793 moles) de $Cr(NO_3)_3$ x 9 H_2O y 50,05 g (0,172 moles) de $Ni(NO_3)_2$ x 6 H_2O (99 %) en 125 g de agua destilada. Se añaden 150 g de productos extrudidos de carbono activo disponibles comercialmente. La suspensión se agita lentamente durante 2 a 3 horas a temperatura ambiente. Se elimina el exceso de agua al vacío y se seca en un horno a130 °C durante 24 horas hasta peso constante. Se determina que la superficie es de 372 m^2/g y el análisis por difracciones de rayos X indica naturaleza amorfa.

[Catalizador F] Cr_2O_3 (20 %) – Ni (10 %)

Se disuelven 154,16 g (0,385 moles) de $Cr(NO_3)_3$ x 9 H_2O y 49,55 g (0,170 moles) de $Ni(NO_3)_2$ x 6 H_2O (99 %) en 100 g de agua destilada. Se añaden 70 g de productos extrudidos de carbono activo disponibles comercialmente. La suspensión se agita lentamente durante 2 a 3 horas a temperatura ambiente. Se elimina el exceso de agua al vacío y se seca en un horno a130 °C durante 24 horas hasta peso constante. Se determina que la superficie es de 73 m^2/g y el análisis por difracciones de rayos X indica naturaleza amorfa.

En las tablas, se usan las abreviaturas siguientes: T = temperatura de reacción; P = presión; proporción = proporción en moles de HF y TCE ; CT = tiempo de contacto; TR = tiempo de reacción; 140 o TCE = 1,1,2-tricloroetano; 1130 o DCE = 1,2-dicloroeteno; 142 = 1-cloro-2,2-difluoroetano.

Procedimiento general de fluoración

El sistema experimental consiste en líneas de alimentación separadas para HF y 140 y/o 1130, un evaporador y un reactor tubular inconel de 100 cm de longitud cargado con catalizador que tiene un diámetro de una pulgada (1” = 2,54 cm), una trampa de liberación de la presión, una válvula de regulación en la salida del reactor, un refrigerador que contiene agua, un secador y un depósito receptor. Una muestra de la corriente de producto poco volátil se extrae periódicamente desde una válvula de muestreo entre el secador y el depósito receptor. Las temperaturas en distintas zonas se mantienen mediante hornos de bloque calentados eléctricamente y controlador PID.

El catalizador se carga en el reactor tubular y se somete a pretratamiento con nitrógeno a 400 °C durante 24 horas. Después, la temperatura se reduce a 150 °C y la corriente lenta de HF se introduce junto con nitrógeno. Después de la reacción exotérmica inicial, se retira lentamente nitrógeno mientras se aumenta la temperatura del lecho de catalizador a 375 °C. Se continúa la fluoración hasta que el contenido de humedad en el HF de salida es inferior al 1 % (aproximadamente 18 a 20 horas). Después, la temperatura del lecho del catalizador se lleva a 200 °C y el sistema se presuriza lentamente cerrando la válvula de salida del reactor para lograr una presión de 3-4 kg. La reacción de fluoración se inició introduciendo 140 y/o 1130 en el sistema junto con HF. La cantidad de alimentación de HF y 140 y/o 1130 se ajustó para proporcionar las relaciones molares y los tiempos de contacto deseados. La corriente de producto se depuró (lavó) con agua manteniendo 0-5 °C mediante refrigeración externa con hielo. El producto se recoge como una capa orgánica en el refrigerador. El vapor orgánico libre del ácido no disuelto escapa desde el refrigerador al secador y finalmente se recoge en el depósito receptor, que está enfriado en hielo seco-

acetona. La capa orgánica se separa en el refrigerador, se lava con agua fría y se seca con sulfato de sodio. La composición de la corriente de producto de la capa orgánica se determina mediante cromatografía de gases después de alcanzar el estado estacionario y se basa en áreas máximas. Los experimentos de fluoración se llevaron a cabo con presión tal como se indica en los ejemplos siguientes.

A: Ejemplos

A1. Fluoración de 1,1,2-tricloroetano (140, TCE) con HF en catalizador C

Nº. de muestra	T [°C]	P [kPa]	Relación HF/140	HF [g]	140 [ml]	TC [s]	Conversión de 140 [%]	Selectividad a		TR [hora]
								142	1130	
1	220	500	6,6	24,1	17	90	90,1	22,4	54,1	4,5
2	240	500	6,5	22,4	16	87	98,1	39,3	45,1	4

A2. Fluoración de 1,1,2-tricloroetano (140, TCE) con HF en catalizador D

Nº de muestra	T [°C]	P [kPa]	Relación HF/140	HF [g]	140 [ml]	TC [s]	Conversión de 140 [%]	Selectividad a		TR [hora]
								142	1130	
1	220	500	8,69	27,3	14,6	127	92,5	34,8	47,8	4
2	240	500	7,3	22,9	14,5	142	97,1	26,3	61,5	4

A3. Fluoración de 1,1,2-tricloroetano (140, TCE) con HF en catalizador E

Nº. de muestra	T [°C]	P [kPa]	Relación HF/140	HF [g]	140 [ml]	TC [s]	Conversión de 140 [%]	Selectividad a		TR [hora]
								142	1130	
1	230	500	7,9	30,1	17,6	135	94,1	64,8	29,8	4
2	240	500	8,9	35,4	18,5	114	98,9	64,4	28,6	4
3	240	500	8,4	42,3	23,2	94	99,2	65,5	27,2	4
4	240	600	7,3	38,7	24,5	102	98,8	51	38,8	4

A4. Fluoración de 1,2-dicloroeteno (1130, DCE) con HF en catalizador E

Nº. de muestra	T [°C]	P [kPa]	Relación HF/1130	HF g	DCE ml	TC [s]	Conversión de 1130 [%]	Selectividad a 142	TR [hora]
1	240	500	5,6	13	11,2	139	60,6	99,6	2
2	240	700	6,6	24,2	17,6	160	57,1	93,4	3
3	255	500	7,2	20,9	13,7	130	63,8	93,4	3

A5. Fluoración de 1,2-dicloroeteno (1130, DCE) con HF en catalizador E con 2 reactores en paralelo

Nº. de muestra	T [°C]	P [kPa]	Relación HF/1130	HF [g]	1130 [ml]	TC [s]	Conversión de 1130 [%]	Selectividad a 142	TR [hora]
1	230	500	10,6	33,8	15,5	102	75,3	97	4
2	230	500	10,5	33,2	15,3	91	83,2	99	4
3	245	500	7,7	29	18,3	101	80,3	98,9	4

A6. Fluoración de 1,1,2-tricloroetano (TCE) con HF en catalizador F

Nº. de muestra	T [°C]	P [kPa]	Relación HF/1130	HF [g]	1130 [ml]	TC [s]	Conversión de 1130 [%]	Selectividad a %		TR [hora]
								142	1130	
1	240	500	8,2	36,6	20,5	87,9	99,38	51,33	42,69	4
2	240	500	8,2	38,3	21,8	83,9	100	40,76	53,47	4
3	260	500	8,4	40,7	22,32	76,3	97,59	41,42	51,66	4
4	260	500	8,0	34,2	20,0	78,89	98,53	40,33	54,79	3,5

B: Ejemplos que usan catalizadores A o B conocidos:

B1. Fluoración de 1,1,2-tricloroetano (140, TCE) con HF en catalizador A (véase el documento EP 1 008 575 A1)

Nº. de muestra	T [°C]	P [kPa]	Relación HF/140	TC [s]	Conversión de 140 [%]	Selectividad a		TR [hora]
						142	1130	
1	220	900	22,9	49,1	31,0	3,9	86,7	4,5
2	255	900	9,1	85,7	58,0	15,3	72,22	4
3	280	900	11,5	88,4	63,1	12,04	72,10	3

Los resultados contrastan con las enseñanzas del documento EP 1 008 575 A1, lo que sugiere que usando Cr_2O_3 (cromia) a granel como catalizador A, pudo lograrse una conversión alta de TCE y una selectividad alta hacia la formación de 142.

B2. Fluoración de 1,1,2-tricloroetano (140, TCE) con HF en catalizador B

Nº. de muestra	T [°C]	P [kPa]	Relación HF/140	TC [s]	Conversión de 140 [%]	Selectividad a		TR [hora]
						142	1130	
1	250	1000	14,3	183	92,9	23,7	61,4	6
2	270	1000	10,5	174	73	16	71	3
3	285	1000	12,4	233	92,5	24,4	65,3	5

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de 1-cloro-2,2-difluoroetano, que comprende una fluoración catalítica en fase gaseosa de 1,1,2-tricloroetano o una fluoración catalítica en fase gaseosa de y 1,2-dicloroeteno, en el que el catalizador usado se prepara mediante deposición conjunta de $FeCl_3$ y $MgCl_2$ en cromia-alúmina y en el que el catalizador usado se ha fluorado tratando el catalizador con un agente de activación que contiene flúor a temperaturas que no superan los 400 °C.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, que comprende una fluoración catalítica en fase gaseosa de 1,1,2-tricloroetano y 1,2-dicloroeteno, en el que se alimentan al reactor por separado 1,1,2-tricloroetano y 1,2-dicloroeteno.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el catalizador se ha fluorado mediante HF como agente de activación.

4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el tiempo de contacto se encuentra en el intervalo de 10 a 200 segundos.

5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la temperatura de reacción se encuentra en el intervalo de 200 ºC a 350 ºC.