



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 293 727**

51 Int. Cl.:
C07C 17/20 (2006.01)
C07C 17/21 (2006.01)
C07C 19/08 (2006.01)
B01J 27/132 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **99929890 .4**
86 Fecha de presentación : **16.07.1999**
87 Número de publicación de la solicitud: **1110936**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **27.06.2001**

54 Título: **Procedimiento para fabricar fluoroetano.**

30 Prioridad: **17.07.1998 JP 10-203515**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2008

73 Titular/es: **DAIKIN INDUSTRIES, LIMITED**
Umeda Center Building
4-12, Nakazaki-nishi 2-chome
Kita-ku, Osaka-shi, Osaka 530-0015, JP

72 Inventor/es: **Takahashi, Kazuhiro;**
Kono, Satoru y
Shibanuma, Takashi

74 Agente: **Sugrañes Moliné, Pedro**

ES 2 293 727 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para fabricar fluoroetano.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de etano que contiene flúor para obtener 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano (en algunas partes abreviado a HCFC-124) y/o 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano (en algunas partes abreviado a HCFC-123), además de 1,1,1,2,2-pentafluoroetano (en algunas partes abreviado a HFC-125) como productos principales de la reacción.

Técnica anterior

El HFC-125 se usa como componente en un gas refrigerante alternativo al 1-cloro-1,1-difluorometano (HCFC-22) ya que su coeficiente de destrucción del ozono es 0. Entre los procedimientos de fabricación de HFC-125 que usan HCFC-124 como material, en la publicación de la Farmacopea de los Estados Unidos No. 5.475.167 se describe un procedimiento de fabricación que usa óxido de cromo (Cr_2O_3) como catalizador como una patente para controlar la generación de CFC (que actualmente están prohibidos debido a que dañan la capa de ozono). En el procedimiento descrito en esta publicación se dice que es necesaria una conversión a HCFC-125 de no menos del 50%. Por tanto, en el procedimiento descrito en los ejemplos se usa un catalizador de Cr_2O_3 con alta área superficial específica preparado a partir de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ o uno que se trata adicionalmente con CO , H_2 y H_2O . Cuando se usan estos catalizadores, la cantidad de CFC generada es del 0,3% en mol del HFC-125.

Además, en la publicación de la Farmacopea de los Estados Unidos No. 5.334.787 se describe un procedimiento de fabricación de HFC-125 a través de una reacción en fase gaseosa a partir de HCFC-123 o HCFC-124 que usa Cr_2O_3 como catalizador. Según esta descripción, es necesario un aumento en la tasa de generación con el fin de controlar la relación de generación de CFC a menos del 2%. Sin embargo, no hay descripción detallada de la relación de generación real. De forma similar, en la publicación de la Farmacopea de los Estados Unidos No. 5.399.549 se describe un procedimiento de fabricación de HFC-125 a través de una reacción en fase gaseosa a partir del mismo material de partida que usa Cr_2O_3 como catalizador. Sin embargo, no hay descripción detallada de la relación de generación de CFC.

Por otra parte, en la patente japonesa abierta a consulta por el público No. 247.883/94 se describe un procedimiento de fabricación de HFC-125 caracterizado por una baja cantidad controlada de CFC generado que usa un catalizador de alúmina fluorada hasta más del 70% en una reacción de fluoración de HCFC-123 o HCFC-124. Según este procedimiento de fabricación, aunque la cantidad de CFC generada en la reacción de fluoración de HCFC-123 con el catalizador de alúmina es del 0,5% a una temperatura de reacción de 350°C, la relación de CFC/HFC-125 es alta, aproximadamente el 1,1%.

En la patente japonesa abierta a consulta por el público No. 505.328/91 se describe un procedimiento de fluoración de tetracloroetileno con un catalizador de alúmina fluorada, en la que se describe un procedimiento que usa un catalizador de alúmina que contiene más del 90% en peso de AlF_3 y que lleva metales tales como Cr y Mn. Sin embargo, esta publicación no incluye descripción de impurezas tales como CFC.

Respecto a otros procedimientos, aunque en la patente japonesa abierta a consulta por el público No. 247.884/94 y en la patente japonesa abierta a consulta por el público No. 97.725/93 también se describen procedimientos similares, la cantidad de CFC generada es alta en ambos: la cantidad de CFC generada a una temperatura de reacción de 350°C es del 1,7% en el primer procedimiento y del 2-3% a una temperatura de reacción de 360°C en el último procedimiento.

Además, el procedimiento se describe en la patente japonesa abierta a consulta por el público No. 146.832/89 como una reacción de fluoración de tetracloroetileno que usa un catalizador de cromo. El catalizador es Cr_2O_3 , preparado mediante pirólisis de dicromato de amonio. Sin embargo, en ningún momento se refiere a la cantidad de CFC generada.

En la patente japonesa abierta a consulta por el público No. 268.933/96 se describe un procedimiento de fluoración de tetracloroetileno que usa un catalizador mixto de MgO y Cr_2O_3 . Las pruebas se realizaron con varios catalizadores mixtos que tenían diferentes relaciones de la cantidad de MgO respecto a Cr_2O_3 . Si se usa un catalizador que tiene un contenido de Cr que minimiza la relación de CFC/HFC-125, la tasa de conversión de tetracloroetileno es de aproximadamente del 93% a una temperatura de reacción de 320°C y la relación de CFC/HFC-125 es del 2,9%. La propia cantidad de CFC generada es inferior si la relación de MgO es mayor, mientras que la velocidad de conversión de tetracloroetileno es menor; también se muestra que el aumento del contenido de Cr con el fin de obtener una mayor tasa de conversión se traduce en un aumento de cómo máximo el doble de la cantidad de CFC generada.

El documento EP-A-0 514 932 se refiere a catalizadores de fluoración y a un procedimiento para fluorar hidrocarburos halogenados en fase gaseosa en presencia de un catalizador de fluoración, en el que el catalizador de fluoración puede ser un catalizador que contiene cromo fluorado.

ES 2 293 727 T3

El documento EP-A-0 641 598 se refiere a un catalizador de fluoración basado en cromo, un procedimiento para producir el catalizador y un procedimiento de fluoración que usa dicho catalizador, en el que el catalizador está parcialmente fluorado.

5 Objeto de la invención

La presente invención se llevó a cabo considerando la situación anterior. El objeto es proporcionar un procedimiento de fabricación de etano que contiene flúor en el que, cuando se obtiene el etano que contiene flúor con HFC-125 como producto principal de la reacción a través de una reacción de fluoración que usa tetracloroetileno o HCFC-123 o HCFC-124 como material de partida, la generación de subproductos de CFC puede controlarse para que sea tan baja como sea posible mediante la mejora del catalizador usado en la reacción de fluoración.

Constitución de la invención

15 El procedimiento de fabricación de la presente invención para el etano que contiene flúor que tiene HFC-125 como componente principal mediante fluoración de al menos uno seleccionado del grupo compuesto por tetracloroetileno, HCFC-123 y HCFC-124 con fluoruro de hidrógeno, se caracteriza por usar óxido de fluorocromo que tiene no menos del 30% en peso de contenido de flúor como catalizador.

20 El etano que contiene flúor que tiene HFC-125 como componente principal puede fabricarse aumentando el contenido de flúor del catalizador de óxido de fluorocromo, a la vez que se controla la generación de subproductos de CFC para que sea tan baja como sea posible cuando se aplica este catalizador a la reacción de fluoración del material de partida descrito anteriormente. Sin embargo, en este documento, al igual que el etano que contiene flúor fabricado, además del HFC-125 están incluidos HCFC-123 y/o HCFC-124 como se describe más adelante.

25 El material de partida de la presente invención es o un material único seleccionado de tetracloroetileno, HCFC-123 y HCFC-124 o una mezcla de dos o más de ellos.

30 El HCFC-124 anterior puede obtenerse, por ejemplo, mediante fluoración de HCFC-123 o reducción de CFC-114a (2,2-dicloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano). El HCFC-123 anteriormente descrito puede obtenerse, por ejemplo, mediante fluoración de tetracloroetileno, cloración de HCFC-133a (2-cloro-1,1,1-trifluoroetano) o reducción de CFC-113a (1,1,1-tricloro-2,2,2-trifluoroetano). Además, el tetracloroetileno anterior se fabrica mediante un procedimiento industrialmente común, por ejemplo cloración de hidrocarburo o sus derivados de cloro a su propia temperatura de pirólisis.

35 Ahora, incluso llevando a cabo una reacción de fluoración mediante HF usando estos materiales de partida seleccionados, la relación de CFC/HFC-125 no puede mantenerse baja mediante procedimientos convencionales. El mecanismo de la generación de CFC como subproductos se describe del siguiente modo.

40 Si el material de partida es HCFC-124, la tasa de conversión a HFC-125 no puede alcanzar el 100% en condiciones de reacción normales y en el reactor existe HCFC-124 no reactivo. Este HCFC-124 no reactivo generará HCFC-123 resultante de la reacción con un subproducto, HCl.

45 Por otra parte, si el material de partida es HCFC-123, las sustancias orgánicas a la salida del reactor después de la reacción de fluoración son principalmente HCFC-124 fluorado, HFC-125, tetracloroetileno clorado mediante HCl, que es un subproducto, y HCFC-123 no reactivo.

50 De forma similar, si el material de partida es tetracloroetileno, las sustancias orgánicas a la salida del reactor son principalmente HCFC-123, HCFC-124 y HFC-125.

55 De estos gases que atraviesan el reactor, el gas con HFC-125 como componente principal se separa y el gas restante se recircula al reactor para mejorar el rendimiento. Así, sea cual sea el material de partida, la fluoración de la mezcla que está constituida principalmente por tetracloroetileno, HCFC-123 y HCFC-124 avanzará en el reactor aunque la cantidad de cada uno sea diferente. Por tanto, se generan HCFC-133a y HFC-134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano), que son subproductos si el tetracloroetileno es el material de partida, y CFC tales como CFC-113a, CFC-114a y CFC-115. Los CFC generados en tales reacciones no se convierten en HFC-125 mediante la reacción de fluoración y se perderán en la producción. Todos los CFC-113a y CFC-114a se fluoran a CFC-115 mediante la recirculación de los gases de reacción. Debido a que el punto de ebullición de CFC-115 es próximo al de HFC-125 y la volatilidad relativa es próxima a 1, la separación es difícil en una columna de fraccionamiento corriente. La eliminación de éstos requiere instalaciones separadas para la destilación extractiva, que aumentarán los costes. Además, los CFC son sustancias prohibidas como se describe anteriormente ya que destruyen la capa de ozono y es necesario minimizar su descarga con el fin de proteger el medioambiente global. Por estas razones deben reducirse en la medida de lo posible las cantidades de CFC generadas que incluyen CFC-115.

65 Los presentes inventores han examinado seriamente una reacción de fluoración de tetracloroetileno, HCFC-123 y HCFC-124 para lograr la presente invención y han descubierto que la relación de CFC/HFC-125 (si el tetracloroetileno es el material de partida, la relación de CFC respecto al total de HCFC-123, HCFC-124 y HFC-125) no es superior al 0,5% cuando se realiza una reacción de fluoración usando un catalizador de óxido de fluorocromo en el que el

ES 2 293 727 T3

contenido de flúor no es inferior al 30% en peso a una temperatura de reacción de 300°C cuando el tetracloroetileno es el material de partida, no es superior al 1,0% cuando HCFC-123 es el material de partida, y no es superior al 0,1% cuando HCFC-124 es el material de partida, a una temperatura de reacción de 315°C.

5 Para el óxido de cromo necesario para la preparación del catalizador se prefiere uno que sea sumamente activo con un área superficial específica de no inferior a 120 m²/g como se describe en la patente japonesa abierta a consulta por el público No. 146.680/93. Además, en la presente invención, el óxido de cromo está fluorado para tener un contenido de flúor de no menos del 30% en peso y someterse a la reacción. Por tanto, por ejemplo, cuando se carga el óxido de cromo (sustancia no fluorada) dentro del reactor, el óxido de cromo puede fluorarse al menos en la etapa inmediatamente anterior a la reacción de fluoración de los materiales de partida anteriores para dar óxido de fluorocromo.

10 La fluoración del óxido de cromo puede realizarse usando cualquier procedimiento conocido tal como el descrito en la patente japonesa abierta a consulta por el público No. 146.680/93. Con el fin de aumentar el contenido de flúor, por ejemplo, el óxido de cromo puede tratarse con HF a alta temperatura durante un tiempo largo. En realidad, cuando el óxido de cromo se trató con HF a 360°C durante 220 h se obtuvo óxido de fluorocromo con un contenido de flúor del 31,4% en peso.

15 En la presente invención pueden usarse como catalizadores adecuados el óxido de fluorocromo preparado mediante un procedimiento distinto del anterior, además del óxido de fluorocromo ya usado como catalizador en la reacción de fluoración de hidrocarburo halogenado. Concretamente, si el óxido de fluorocromo que tiene un menor contenido de flúor se usa antes de la reacción durante un tiempo largo en la reacción de fluoración de hidrocarburo halogenado, tendrá un mayor contenido de flúor de no menos del 30% en peso, que es adecuado para la presente invención. En realidad, en el experimento en el que se realizó la reacción de fluoración de HCFC-133a en el que la relación molar de HF/HCFC-133a era 4 a una temperatura de reacción de 350°C durante 140 h se obtuvo óxido de fluorocromo que

20 tiene un contenido de flúor del 35,2% en peso. Los presentes inventores han descubierto que es extremadamente significativo no fluorar simplemente el óxido de cromo, sino fluorarlo como cuando se prepara con un contenido de flúor de no menos del 30% en peso. Según los hallazgos de los presentes inventores, cuando la velocidad de fluoración (el contenido de flúor) del óxido de cromo se ha ajustado a no menos del 30% en peso, el HFC-125 objetivo se obtiene con alta selectividad y la generación de CFC puede controlarse bien. El intervalo preferido para el contenido de flúor está entre el 30% en peso y el 45% en peso.

25 En la presente invención, aunque no se han fijado límites específicos para el área superficial específica del catalizador de óxido de fluorocromo, el intervalo es normalmente de 25 m²/g - 130 m²/g, y preferentemente de 40 m²/g - 100 m²/g.

30 La reacción de fluoración de los materiales de partida con HF en la presente invención se realiza normalmente a una temperatura de reacción de 250 - 400°C, y preferentemente de 280 - 350°C. Si la temperatura de contacto y la relación molar son la misma, la velocidad de conversión a HFC-125 aumenta a medida que aumenta la temperatura de reacción. Sin embargo, es necesario seleccionar cuidadosamente la temperatura de reacción ya que tiene un gran efecto en la cantidad de subproductos generados.

35 Además, en la presente invención no está específicamente limitada la relación de HF usada en la reacción de fluoración respecto al material de partida que se describe anteriormente. Sin embargo, las relaciones molares de HF respecto a tetracloroetileno, HF respecto a HCFC-124 y HF respecto a HCFC-123 se seleccionan normalmente del intervalo de 1,5:1 a 15:1, y preferentemente de 2:1 a 9:1. Específicamente, se prefiere realizar la reacción de fluoración a la vez que se aumenta la relación de la cantidad de HF para reducir la cantidad de CFC generada, que tiene la desventaja de degradar la economía del propio procedimiento porque aumenta la cantidad de HF recirculado. Por tanto, considerando ambas condiciones, las condiciones de reacción individuales bien equilibradas son más prácticas cuando se realiza la reacción de fluoración.

40 En la presente invención, no hay límite específico de la presión de la reacción de fluoración de los materiales de partida; sin embargo, debido a que la separación de los productos y el procedimiento de purificación son ventajosos en ciertas condiciones de presión, esto puede decidirse basándose en estas condiciones. El intervalo de presiones de reacción normalmente adoptado es de 0,01 MPa - 2,0 MPa.

45 En la presente invención, el gas que contiene HFC-125, que es el componente principal producido por la reacción de fluoración del material de partida, se separa y se recupera una vez. A partir de entonces, el residuo que contiene HCFC-123 y/o HCFC-124 se recircula de nuevo múltiples veces al reactor. Esto está asociado con la mejora del rendimiento de HFC-125 y uno de los resultados más significativos de esta invención es que la generación de CFC también puede controlarse mediante esta recirculación.

50 Cuando se realiza la presente invención, algunas veces es necesario prestar atención al fenómeno de deterioro del catalizador con el tiempo.

55 En el caso de que el deterioro del catalizador llegue a ser particularmente problemático en la presente invención, se prefiere y es efectivo incluir oxígeno del 0,1% en mol al 10% en mol en el material de partida para evitar eficazmente el deterioro.

Aplicación industrial

En el procedimiento de fabricación de etano que contiene flúor de la presente invención, el etano que contiene flúor que contiene HFC-125 como componente principal puede fabricarse con un gran grado de control respecto a la generación de CFC debido a que cuando los materiales de partida seleccionados, bien solos o como una mezcla, del grupo compuesto por tetracloroetileno, HCFC-123 y HCFC-124 se fluoran con fluoruro de hidrógeno, como catalizador se usa un óxido de fluorocromo sumamente especificado con un contenido de flúor de no menos del 30% en peso.

Ejemplo

Los siguientes ejemplos se facilitan para ilustrar adicionalmente la presente invención. Sin embargo, debe entenderse que la presente invención no se limita a estos ejemplos.

Ejemplo 1

El catalizador de óxido de fluorocromo se preparó como se describe a continuación. En primer lugar se añadió agua amoniacal al 10% a 765 g de nitrato de cromo acuoso al 5,7%. Después de filtrar y lavar el precipitado obtenido, éste se secó en aire a 120°C durante 12 h para dar hidróxido de cromo. Este hidróxido de cromo se moldeó para dar pastillas de 3,0 mm de diámetro y 3,0 mm de altura que se calcinaron a 400°C durante 2 h en una corriente de gas nitrógeno para dar óxido de cromo.

A continuación, el óxido de cromo se calentó gradualmente a 200°C -360°C y, cuando alcanzó 360°C, se fluoró con fluoruro de hidrógeno durante 220 h para dar óxido de fluorocromo. El área superficial específica resultante de este óxido de fluorocromo por el procedimiento BET fue de 70 m²/g y el contenido de flúor fue del 31,4% en peso.

Posteriormente, usando este óxido de fluorocromo como catalizador, se realizó una reacción de fluoración de HCFC-124 en las siguientes condiciones: se usaron 10 g de catalizador; la velocidad de flujo de HCFC-124 fue 50 Nml/min; la velocidad de flujo de HF fue 100 Nml/min; W/Fo fue 4 (g·s·Nml⁻¹); la relación molar de HF/HCFC-124 fue 4; y la temperatura de reacción fue 315°C. Entonces, el catalizador se cargó para la reacción en un tubo de reacción de Hastelloy C de 15 mm de diámetro interno. Después de lavar el gas de reacción con agua, se analizó mediante cromatografía de gases usando una columna Polapack Q. Los resultados se facilitan en la tabla 1.

TABLA 1

W/Fo	Relación molar HF/HCFC-124	Temperatura de reacción (°C)	Concentración en sustancias orgánicas (%)				CFC/HFC-125 (%)
			HCFC-123	HCFC-124	HFC-125	CFC	
4	2	315	10,9	33,3	55,6	0,123	0,221

* W: peso del catalizador (g), Fo: velocidad de flujo del gas convertida al estado estándar (ml/s).

Ejemplo 2

Con la salvedad de que se usó el óxido de fluorocromo (contenido de flúor: 35,2% en peso) usado en la reacción de fluoración de HCFC-133a, la reacción de fluoración de HCFC-124 se realizó en condiciones similares al ejemplo 1. Los resultados de la reacción se facilitan en la tabla 2.

TABLA 2

W/Fo	Relación molar HF/HCFC-124	Temperatura de reacción (°C)	Concentración en sustancias orgánicas (%)				CFC/HFC-125 (%)
			HCFC-123	HCFC-124	HFC-125	CFC	
4	2	315	10,6	40,4	48,9	0,073	0,150

ES 2 293 727 T3

Ejemplo 3

Con la salvedad de que se usó el óxido de fluorocromo (contenido de flúor: 41,5% en peso) usado en la reacción de fluoración de HCFC-133a, la reacción de fluoración de HCFC-124 se realizó en condiciones similares al ejemplo 1. Los resultados de la reacción se facilitan en la tabla 3.

TABLA 3

W/Fo	Relación molar HF/HCFC -124	Temperatura de reacción (°C)	Concentración en sustancias orgánicas (%)				CFC/HFC -125 (%)
			HCFC -123	HCFC -124	HFC -125	CFC	
4	2	315	10,4	47,4	42,1	0,042	0,099

20 Ejemplo comparativo 1

Con la salvedad de que se usa un catalizador (área superficial específica: 140 m²/g, contenido de flúor: 12% en peso; denominado en lo sucesivo "catalizador de baja fluoración") obtenido en condiciones para la fluoración de óxido de cromo a 200°C durante 2 h, la reacción de fluoración de HCFC-124 se realizó en condiciones similares al ejemplo 1. Los resultados de la reacción se facilitan en la tabla 4.

TABLA 4

W/Fo	Relación molar HF/HCFC -124	Temperatura de reacción (°C)	Concentración en sustancias orgánicas (%)				CFC/HFC -125 (%)
			HCFC -123	HCFC -124	HFC -125	CFC	
4	2	315	11,1	26,0	62,6	0,176	0,281

40 Ejemplo 4

Con la salvedad de que la velocidad de flujo de HCFC-124 se ajustó a 100 Nml/min, la velocidad de flujo de HF a 200 Nml/min y W/Fo a 2 (g·s·Nml⁻¹), la reacción de fluoración de HCFC-124 se realizó en condiciones similares al ejemplo 2. Los resultados de la reacción se facilitan en la tabla 5.

TABLA 5

W/Fo	Relación molar HF/HCFC -124	Temperatura de reacción (°C)	Concentración en sustancias orgánicas (%)				CFC/HFC -125 (%)
			HCFC -123	HCFC -124	HFC -125	CFC	
2	2	315	6,7	56,6	36,6	0,037	0,100

ES 2 293 727 T3

Ejemplo comparativo 2

Con la salvedad de que se usa un catalizador (contenido de flúor: 25% en peso) obtenido en condiciones para la fluoración de óxido de cromo a 360°C durante 155 h, la reacción de fluoración de HCFC-124 se realizó en condiciones similares al ejemplo 1. Los resultados de la reacción se facilitan en la tabla 6.

TABLA 6

W/Fo	Relación molar HF/HCFC -124	Temperatura de reacción (°C)	Concentración en sustancias orgánicas (%)				CFC/HFC -125 (%)
			HCFC -123	HCFC -124	HFC -125	CFC	
4	2	315	11,0	28,2	60,3	0,157	0,260

Ejemplo comparativo 3

Con la salvedad de que se usa el catalizador de baja fluoración usado en el ejemplo comparativo 1, la reacción de fluoración de HCFC-124 se realizó en condiciones similares al ejemplo 4. Los resultados de la reacción se facilitan en la tabla 7.

TABLA 7

W/Fo	Relación molar HF/HCFC -124	Temperatura de reacción (°C)	Concentración en sustancias orgánicas (%)				CFC/HFC -125 (%)
			HCFC -123	HCFC -124	HFC -125	CFC	
2	2	315	8,2	44,6	47,1	0,081	0,172

Ejemplo 5

Con la salvedad de que la relación molar de HF/HCFC-124 se ajustó a 4, la velocidad de flujo de HCFC-124 a 30 Nml/min y la velocidad de flujo de HF a 120 Nml/min, la reacción de fluoración de HCFC-124 se realizó en condiciones similares al ejemplo 2. Los resultados de la reacción se facilitan en la tabla 8.

TABLA 8

W/Fo	Relación molar HF/HCFC -124	Temperatura de reacción (°C)	Concentración en sustancias orgánicas (%)				CFC/HFC -125 (%)
			HCFC -123	HCFC -124	HFC -125	CFC	
4	4	315	6,5	40,7	52,7	0,044	0,084

Ejemplo comparativo 4

Con la salvedad de que se usa un catalizador de baja fluoración usado en el ejemplo comparativo 1, la reacción de fluoración de HCFC-124 se realizó en condiciones similares al ejemplo 5. Los resultados de la reacción se facilitan en la tabla 9.

TABLA 9

W/Fo	Relación molar HF/HCFC -124	Temperatura de reacción (°C)	Concentración en sustancias orgánicas (%)				CFC/HFC -125 (%)
			HCFC -123	HCFC -124	HFC -125	CFC	
4	4	315	6,6	31,0	62,2	0,079	0,128

ES 2 293 727 T3

Ejemplo 6

Con la salvedad de que HCFC-123 se ajustó como el material de partida, la velocidad de flujo de HCFC-123 a 30 Nml/min, la velocidad de flujo de HF a 120 Nml/min, W/Fo a 4 (g·s·Nml⁻¹), la relación molar de HF/HCFC-123 a 4 y la temperatura de reacción a 315°C, la reacción de fluoración se realizó en condiciones similares al ejemplo 2. Los resultados de la reacción se facilitan en la tabla 10.

TABLA 10

W/Fo	Relación molar HF/HCFC -123	Temperatura de reacción (°C)	Concentración en sustancias orgánicas (%)				CFC/HFC -125 (%)
			HCFC -123	HCFC -124	HFC -125	CFC	
4	4	315	35,4	32,9	31,2	0,251	0,806

Ejemplo comparativo 5

Con la salvedad de que se usa el catalizador de baja fluoración usado en el ejemplo comparativo 1, la reacción de fluoración de HCFC-123 se realizó en condiciones similares al ejemplo 6. Los resultados de la reacción se facilitan en la tabla 11.

TABLA 11

W/Fo	Relación molar HF/HCFC -123	Temperatura de reacción (°C)	Concentración en sustancias orgánicas (%)				CFC/HFC -125 (%)
			HCFC -123	HCFC -124	HFC -125	CFC	
4	4	315	29,1	29,9	40,4	0,432	1,07

Ejemplo 7

Usando el mismo catalizador que en el ejemplo 2, la reacción de fluoración se realizó usando tetracloroetileno (representado como C₂Cl₄ en la tabla) como material de partida. La reacción se realizó en las siguientes condiciones: la cantidad de tetracloroetileno aportado fue 0,22 g/min; la velocidad de flujo de HF fue 270 Nml/min; la relación molar de HF/tetracloroetileno fue 9; y W/Fo fue 2. Los resultados de la reacción se facilitan en la tabla 12. En la tabla se muestran ahora, en la reacción de tetracloroetileno, las relaciones de CFC respecto al total (en lo sucesivo se representa como 12X) de HCFC-123, HCFC-124 y HFC-125.

TABLA 12

W/Fo	Relación molar HF/C ₂ Cl ₄	Temperatura de reacción (°C)	Concentración en sustancias orgánicas (%)				CFC/12X (%)
			HCFC -123	HCFC -124	HFC -125	CFC	
2	9	300	22,3	13,6	4,01	0,169	0,423

ES 2 293 727 T3

Ejemplo comparativo 6

Con la salvedad de que se usa el mismo catalizador que se usa en el ejemplo comparativo 1 en la reacción en el ejemplo 7, la reacción de fluoración de tetracloroetileno se realizó en condiciones similares al ejemplo 7. Los resultados de la reacción se facilitan en la tabla 13.

TABLA 13

W/Fo	Relación molar HF/C ₂ Cl ₄	Temperatura de reacción (°C)	Concentración en sustancias orgánicas (%)				CFC/12X (%)
			HCFC -123	HCFC -124	HFC -125	CFC	
2	9	300	25,1	13,0	2,81	0,271	0,662

Ejemplo 8

Con la salvedad de que se aporta el 1% en mol de oxígeno a tetracloroetileno en el gas de reacción, la reacción de fluoración de tetracloroetileno se realizó en condiciones similares al ejemplo 7. Los resultados de la reacción se facilitan en la tabla 14. No se observó una reducción significativa en la actividad del catalizador debido al deterioro, incluso después de reaccionar durante 1.000 h.

TABLA 14

W/Fo	Relación molar HF/C ₂ Cl ₄	Temperatura de reacción (°C)	Concentración en sustancias orgánicas (%)				CFC/12X (%)
			HCFC -123	HCFC -124	HFC -125	CFC	
2	9	300	15,4	6,80	1,22	0,311	1,33

Ejemplo comparativo 7

Con la salvedad de que se usa el mismo catalizador que se usa en el ejemplo comparativo 1 en la reacción en el ejemplo 8, la reacción de fluoración de tetracloroetileno se realizó en condiciones similares al ejemplo 8. Los resultados de la reacción se facilitan en la tabla 15.

TABLA 15

W/Fo	Relación molar HF/C ₂ Cl ₄	Temperatura de reacción (°C)	Concentración en sustancias orgánicas (%)				CFC/12X (%)
			HCFC -123	HCFC -124	HFC -125	CFC	
2	9	300	16,2	7,49	1,37	0,385	1,54

Como se muestra en cada ejemplo, se entiende que si los catalizadores que satisfacen las presentes condiciones inventivas se usan para las reacciones de fluoración de los materiales de partida, la generación de CFC puede controlarse completamente y los productos objetivo pueden obtenerse con buena selectividad, incluso cuando se modifiquen las condiciones de reacción y el material de partida. Por el contrario, como se muestra en cada ejemplo comparativo, el uso de catalizadores fuera de las presentes condiciones inventivas no tendrá un efecto significativo en el control de la generación de CFC.

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento de fabricación de etano que contiene flúor **caracterizado** porque se usa óxido de fluorocromo con un contenido de flúor de no menos del 30% en peso como catalizador cuando el etano que contiene flúor, que contiene 1,1,1,2,2-pentafluoroetano como componente principal y 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano y/o 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano como productos de reacción, se obtiene mediante fluoración de al menos uno seleccionado del grupo compuesto por tetracloroetileno, 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano y 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano con fluoruro de hidrógeno, en el que el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano y/o 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano de la mezcla de reacción se hace circular principalmente en dicha reacción de fluoración.

10 2. Un procedimiento de fabricación de etano que contiene flúor según la reivindicación 1, en el que el contenido de flúor de dicho catalizador de óxido de fluorocromo es del 30-45% en peso.

15 3. Un procedimiento de fabricación de etano que contiene flúor según la reivindicación 1, en el que dicho catalizador de óxido de fluorocromo se prepara mediante una reacción de fluoración de óxido de cromo.

20 4. Un procedimiento de fabricación de etano que contiene flúor según la reivindicación 1, en el que el catalizador de óxido de fluorocromo generado de la reacción de fluoración de hidrocarburo halogenado se usa como dicho catalizador de óxido de fluorocromo.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Figura

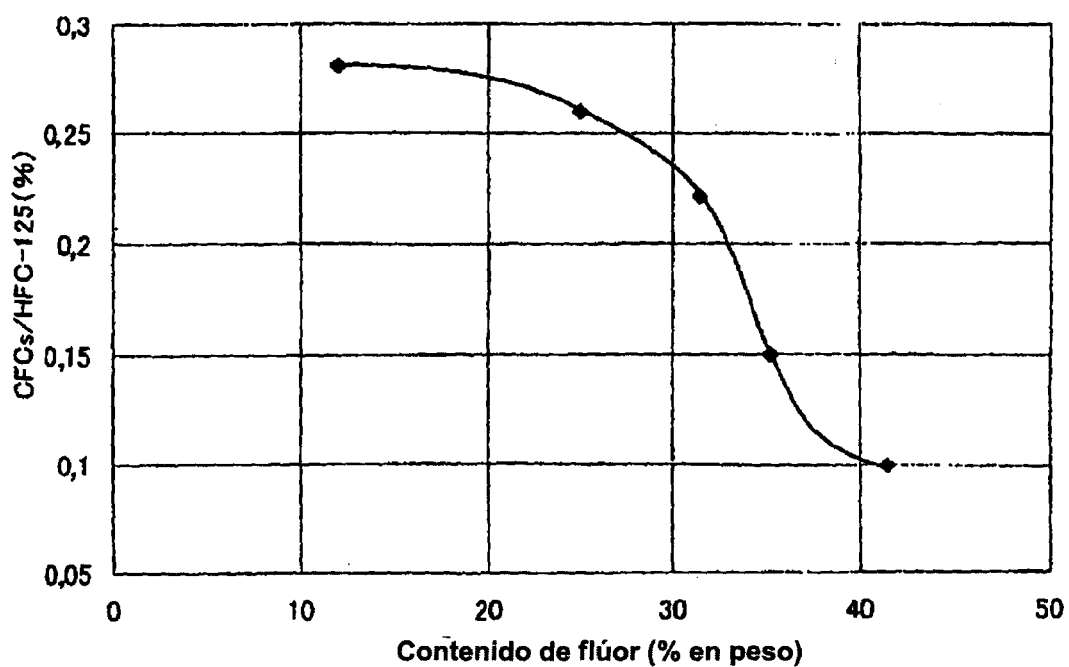


Fig. Relación de la generación de CFC para la reacción de fluoración de HCFC-124 como una función del contenido de flúor del catalizador.