



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 974**

51 Int. Cl.:
B01J 19/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05854902 .3**

96 Fecha de presentación : **19.12.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1843838**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.10.2007**

54 Título: **Procedimiento de fotocloración y deshidrohalogenación para la preparación de compuestos olefinicos.**

30 Prioridad: **22.12.2004 US 638292 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.09.2011

73 Titular/es: **E.I. Du Pont de Nemours and Company**
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898, US

72 Inventor/es: **Rao, Velliyur, Nott, Mallikarjuna y**
Sievert, Allen, C.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 364 974 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 de fotocloración y deshidrohalogenación para la preparación de compuestos olefínicos

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La invención se refiere al campo de deshidrohalogenar compuestos que contienen cloro y, en particular, a materiales adecuados para ser usados en la producción de los compuestos que contienen cloro usados en la deshidrohalogenación por un procedimiento de fotocloración.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 Las reacciones fotoquímicas utilizan luz como fuente de energía para estimular procesos químicos. La luz ultravioleta (UV) y visible se usan extensamente en síntesis químicas, tanto en laboratorio como en la fabricación comercial. Reacciones fotoquímicas bien conocidas incluyen fotodimerización, fotopolimerización, fotohalogenación, fotoisomerización y fotodegradación. Por ejemplo, el dianhídrido ciclobutano-tetracarboxílico se puede sintetizar por fotodimerización del anhídrido maleico en un reactor de vidrio, usando una lámpara UV de mercurio (P. Boule et al., *Tetrahedron Letters*, Volumen 11, páginas 865 a 868 (1976)). La mayor parte de la producción de vitamina D en los Estados Unidos se basa en la fotólisis UV en un recipiente de cuarzo, utilizando luz entre 275 y 300 nm.

- 15 En la fotocloración, el cloro (Cl₂) reacciona con un material de partida saturado o insaturado, en presencia de una fuente de luz ultravioleta. Este procedimiento se usa extensamente la formar enlaces carbono-cloro bajo condiciones suaves (por ejemplo, temperatura ambiente), en comparación con las temperaturas elevadas necesarias normalmente para la cloración térmica (R. Roberts et al., *Applications of Photochemistry*, TECHNOMIC Publishing Co., Inc., 1984). Por ejemplo, E. Tschulkow-Roux et al. (*J. Phys. Chem.*, Volumen 88, páginas 1408 a 1414 (1984)) informan de la fotocloración de cloroetano, y Walling et al., (*J. Amer. Chem. Soc.*, Volumen 79, páginas 4181 a 4187 (1957)) informan de la fotocloración de ciertos toluenos sustituidos. La patente de los EE.UU. N° 5.190.626 describe el uso de la fotocloración para retirar compuestos insaturados tales como cloruro de vinilideno del producto CCl₂FCH₃. Los compuestos que contienen cloro tales como CCl₂FCH₃ se pueden convertir fácilmente en compuestos olefínicos (por ejemplo, CCIF=CH₂) por deshidrohalogenación.

- 25 De manera típica en las fotocloraciones, la luz que una fuente apropiada (por ejemplo, una bombilla incandescente o una lámpara UV) se dirige a través de la pared de un reactor para interactuar con los reactantes en su interior. La porción de la pared del reactor a través de la que pasa la luz debe tener una transmitancia adecuada para permitir que la luz de una longitud de onda requerida para la fotocloración penetre en el reactor. Típicamente, se ha empleado vidrio de cuarzo de borosilicato, tal como Pyrex®, como materiales transparentes. El cuarzo tiene un costo elevado, pero una baja longitud de onda de corte de aproximadamente 160 nm; el vidrio Pyrex® es menos costoso, pero su longitud de onda de corte es relativamente mayor, de aproximadamente 275 nm. Debido a su reactividad, el cuarzo y Pyrex® no son materiales de construcción apropiados para reacciones químicas en las que intervienen base o HF. Existe la necesidad de materiales adicionales que se puedan utilizar con este fin en reacciones fotoquímicas (por ejemplo, fotocloraciones).

- 35 La patente de EE.UU. N° 3.330.881 describe una reacción de dos etapas en la que hidrocarburos son halogenados y deshidrohalogenados sucesivamente. Sin embargo, no se ofrecen detalles de la etapa de halogenación.

Las patentes de EE.UU. N°s 4.855.112 y 5.763.706 describen reactores de materiales altamente resistentes recubiertos con polímero de flúor.

RESUMEN DE LA INVENCION

- 40 Esta invención ofrece un procedimiento para fabricar un compuesto olefínico a partir de al menos un compuesto seleccionado de hidrocarburos y halohidrocarburos que contienen al menos dos átomos de carbono y al menos dos átomos de hidrógeno, que comprende:

- 45 (a) dirigir luz desde una fuente de luz a través de la pared de un reactor, para interactuar con reactantes que comprenden cloro y dicho al menos un compuesto en dicho reactor, produciendo de este modo un hidrocarburo halogenado saturado que exhibe un contenido en cloro aumentado, a causa de la fotocloración; y

- (b) deshidrohalogenar dicho hidrocarburo halogenado saturado producido por fotocloración en (a);

- 50 en donde el reactor es un reactor o tanque tubular consistente en un polímero poli(perhalo-olefínico) o un tubo o tanque fabricado de un material opaco, provisto de una ventana consistente en un polímero de poli(perhalo-olefina), y la luz dirigida a través de la pared del reactor se dirige a través de dicho polímero de poli(perhalo-olefina).

DESCRIPCIÓN DETALLADA

De acuerdo con esta invención, se usan polímeros de poli(perhalo-olefina) como materiales para reactores de fotocloración, a través de los cuales puede pasar la luz con el fin de interactuar con los reactantes, estimulando de esta forma la reacción de fotocloración. Polímeros de poli(perhalo-olefina) preferidos incluyen polímeros perfluorados. Se deben destacar las formas de realización en las que el polímero de poli(perhalo-olefina) es PTFE (es decir, poli(tetrafluoroetileno)). También se deben destacar las formas de realización en las que el polímero de poli(perhalo-olefina) es FEP (es decir, un polímero de tetrafluoroetileno con hexafluoropropileno).

Los polímeros perfluorados tienen una excelente resistencia química, una baja energía superficial, baja inflamabilidad, baja adsorción de humedad, un excelente comportamiento a la intemperie y una elevada temperatura de uso continuo. Adicionalmente, se encuentran entre los materiales polímeros más puros y se utilizan ampliamente en la industria de los semiconductores. Así mismo, son excelentes para la transmisión de luz UV y visible. Por ejemplo, una película de copolímero PFA (copolímeros de tetrafluoroetileno y perfluoroalquil-vinil-éter) con un grosor de 0,025 mm tiene una transmisión de 91-96% para la luz visible entre 400 y 700 nm, y una transmisión de 77-91% para la luz UV entre 250 hasta 400 nm. La transmisión de luz visible a través de FEP es similar a la de PFA, y la transmisión de luz UV de FEP es ligeramente mejor que la de PFA.

Un aparato de fotocloración apropiado incluye un reactor en el que la luz con una longitud de onda apropiada (por ejemplo, desde aproximadamente 250 nm hasta aproximadamente 400 nm) puede irradiar los componentes de reacción durante un periodo de tiempo suficiente para convertir al menos una parte de los materiales de partida en uno o múltiples compuestos que presentan un contenido de cloro más alto. El reactor puede ser, por ejemplo, un reactor tubular fabricado de polímero de poli(perhalo-olefina) (por ejemplo, un tubo en espiral o extendido), o un tanque fabricado de polímero de poli(perhalo-olefina), o un tubo o tanque fabricado de un material opaco que tiene una ventana fabricada de polímero de poli(perhalo-olefina). Típicamente, el grosor del polímero de poli(perhalo-olefina) es suficiente para permitir la transmitancia de la luz con una intensidad suficiente para estimular la reacción (por ejemplo, 0,02 mm a 1 mm).

El aparato incluye también una fuente de luz. La fuente de luz puede ser una cualquiera de una serie de lámparas de arco o filamento conocidas en la técnica. La fuente de luz está situada de manera que la luz que posee la longitud de onda deseada se pueda introducir en la zona de reacción (por ejemplo, una pared o una ventana de reactor, fabricada de un polímero de poli(perhalo-olefina) y adecuadamente transparente para la luz con una longitud de onda de aproximadamente 250 nm hasta aproximadamente 400 nm).

Por lo general, el aparato incluye también una fuente de cloro (Cl_2) y una fuente del material que se debe clorar. La fuente de cloro puede ser, por ejemplo, un cilindro que contiene cloro gaseoso o líquido, o un equipo que produce cloro (por ejemplo, una celda electroquímica) que se encuentra conectada al reactor. La fuente de material que se debe clorar puede ser, por ejemplo, un cilindro o bomba alimentada desde un tanque que contiene el material, o un procedimiento químico que produce el material que se debe clorar.

Incremento del contenido de cloro

En la etapa (a) del procedimiento de esta invención, se aumenta el contenido de un compuesto hidrocarburo halogenado o de un compuesto hidrocarburo haciendo reaccionar dicho compuesto con cloro (Cl_2) en presencia de luz.

Los compuestos de hidrocarburo halogenados adecuados como materiales de partida para el procedimiento de cloración de esta invención pueden ser saturados o insaturados. Compuestos de hidrocarburo halogenados saturados, apropiados para los procedimientos de cloración de esta invención, incluyen los de la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_a\text{Br}_b\text{Cl}_c\text{F}_d$, en donde n es un número entero de 1 a 4, a es un número entero de 1 a 9, b es un número entero de 0 a 4, c es un número entero de 0 a 9, d es un número entero de 0 a 9, la suma de b, c y d es de al menos 1, y la suma de a, b, c y d es igual a $2n + 2$. Compuestos de hidrocarburo adecuados para la cloración son los que tienen la fórmula C_qH_r , en donde q es un número entero de 1 a 4, y r es $2q + 2$. Compuestos de hidrocarburo halogenados insaturados, apropiados para los procedimientos de cloración de esta invención, incluyen los de la fórmula general $\text{C}_p\text{H}_e\text{Br}_f\text{Cl}_g\text{F}_h$, en donde p es un número entero de 2 a 4, e es un número entero de 0 a 7, f es un número entero de 0 a 2, g es un número entero de 0 a 8, h es un número entero de 0 a 8, la suma de f, g y h es de al menos 1, y la suma de e, f, g y h es igual a $2p$. Compuestos de hidrocarburo insaturados apropiados para la cloración son los de la fórmula C_iH_j , en donde i es un número entero de 2 a 4, y j es $2i$. El contenido de cloro de los compuestos saturados de la fórmula $\text{C}_n\text{H}_a\text{Br}_b\text{Cl}_c\text{F}_d$ y C_qH_r y/o de los compuestos insaturados de la fórmula $\text{C}_p\text{H}_e\text{Br}_f\text{Cl}_g\text{F}_h$ y C_iH_j se puede incrementar haciendo reaccionar dichos compuestos con Cl_2 en la fase de vapor, en presencia de luz. Este procedimiento se denomina en este documento reacción de fotocloración.

La fotocloración de la presente invención se puede llevar a cabo en la fase líquida o de vapor. Para la fotocloración en fase de vapor, el contacto inicial de los materiales de partida con Cl_2 puede ser un proceso continuo, en el que se vaporizan uno o múltiples materiales de partida (opcionalmente, en presencia de un gas portador inerte tal como nitrógeno, argón o helio), y se hace contactar con vapor de cloro en una zona de reacción. Una zona de reacción de fotocloración apropiada es aquella en la que luz con una longitud de onda de aproximadamente 300 nm hasta aproximadamente 400 nm puede irradiar los componentes de reacción durante un tiempo suficiente para convertir al

menos una parte de los materiales de partida en uno o múltiples compuestos con un contenido de cloro mayor. La fuente de luz puede ser una cualquiera de una serie de lámparas de arco o filamento conocidas en la técnica. La luz de la longitud de onda deseada se puede introducir en la zona de reacción por una serie de medios. Por ejemplo, la luz puede penetrar en la zona de reacción a través de una pared o ventana para la lámpara fabricada de un polímero de poli(perhalo-olefina) adecuadamente transparente a una luz con una longitud de onda de aproximadamente 300 nm hasta aproximadamente 400 nm. Del mismo modo, las paredes de la zona de reacción pueden estar fabricadas de un material tal que al menos una parte de la luz utilizada para la fotocloración pueda ser transmitida a través de las paredes.

De manera alternativa, el procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en fase líquida, alimentando Cl_2 a un reactor que contiene los materiales de partida. Reactores de fase líquida apropiados incluyen recipientes fabricados de un polímero de poli(perhalo-olefina) en los que una lámpara externa se dirige hacia el reactor, y reactores metálicos, metálicos revestidos de vidrio, o reactores metálicos revestidos con un polímero fluorado, provistos de una o múltiples paredes o ventanas fabricadas de un polímero de poli(perhalo-olefina), para la introducción de la luz que tiene una longitud de onda apropiada. Preferentemente, el reactor está equipado con un condensador u otro medio para mantener los materiales de partida en estado líquido, permitiendo al mismo tiempo que el cloruro de hidrógeno (HCl) liberado durante la cloración salga del reactor.

En algunas formas de realización, puede ser ventajoso llevar a cabo la fotocloración en presencia de un disolvente capaz de disolver uno o múltiples de los materiales de partida y/o de los productos de cloración. Disolventes preferidos incluyen los que no tienen sustituyentes de hidrógeno fácilmente sustituibles. Ejemplos de disolventes apropiados para la etapa (a) incluyen tetracloruro de carbono, 1,1-dicloro-tetrafluoroetano, 1,2-dicloro-tetrafluoroetano, 1,1,2-tricloro-trifluoroetano, benceno, clorobenceno, diclorobenceno, fluorobenceno y difluorobenceno.

Temperaturas adecuadas para la fotocloración de los materiales de partida de las fórmulas citadas se encuentran, típicamente, en el intervalo de aproximadamente -20°C hasta aproximadamente 60°C . Las temperaturas preferidas se encuentran, típicamente, dentro del intervalo de aproximadamente 0°C hasta aproximadamente 40°C . En la forma de realización de fase líquida, es conveniente controlar la temperatura de reacción de manera que el material de partida esté principalmente en fase líquida, es decir, a una temperatura por debajo del punto de ebullición del (de los) material(es) de partida y producto(s).

La presión en un procedimiento de fase líquida no es crítica, en tanto se mantenga la fase líquida. A menos que esté controlado por medio de un dispositivo regulador de la presión adecuado, la presión del sistema aumenta a medida que se forma cloruro de hidrógeno por la sustitución de sustituyentes de hidrógeno en el material de partida por sustituyentes de cloro. En un procedimiento continuo o semicontinuo, es posible fijar la presión del reactor de tal forma que el HCl producido en la reacción sea purgado del reactor (opcionalmente, a través de una columna preparada o un condensador). Las presiones típicas en el reactor son desde aproximadamente 101,3 kPa hasta aproximadamente 344,6 kPa.

La cantidad de cloro (Cl_2) que se alimenta al reactor se basa en si el o los materiales de partida que se deben clorar están saturados o insaturados, y del número de hidrógenos en $\text{C}_n\text{H}_a\text{Br}_b\text{Cl}_c\text{F}_d$, C_qH_r , $\text{C}_p\text{H}_s\text{Br}_t\text{Cl}_g\text{F}_h$ y C_iH_j que se deben sustituir con cloro. Se requiere un mol de Cl_2 para saturar un doble enlace carbono-carbono, y se requiere un mol de Cl_2 por cada hidrógeno que se debe sustituir por cloro. Por razones prácticas, puede ser necesario un ligero exceso de cloro por encima de la cantidad estequiométrica, pero grandes excesos de cloro darán como resultado la completa cloración de los productos. La relación de Cl_2 a compuestos de carbono halogenado es típicamente desde aproximadamente 1:1 hasta 10:1.

Ejemplos específicos de reacciones de fotocloración d compuestos de hidrocarburo halogenados saturados de la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_a\text{Br}_b\text{Cl}_c\text{F}_d$, y compuestos de hidrocarburo saturados de la fórmula general C_qH_r , que se pueden llevar a cabo de acuerdo con esta invención incluyen la conversión de C_2H_6 en una mezcla que contiene $\text{CH}_2\text{ClCCl}_3$, la conversión de CH_2ClCF_3 en una mezcla que contiene CHCl_2CF_3 , la conversión de $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$, $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2$ o $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ en una mezcla que contiene $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_3$, la conversión de CH_2FCF_3 en una mezcla que contiene CHClCF_3 y CCl_2FCF_3 , la conversión de CH_3CHF_2 a $\text{CCl}_3\text{CClF}_2$, la conversión de CF_3CHFCHF en una mezcla que contiene $\text{CF}_3\text{CClFCHF}_2$ y $\text{CF}_3\text{CHFCClF}_2$, y la conversión de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ a $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CClF}_2$.

Ejemplos específicos de reacciones de fotocloración de compuestos de hidrocarburo halogenados insaturados, de la fórmula general $\text{C}_p\text{H}_s\text{Br}_t\text{Cl}_g\text{F}_h$, y de compuestos de hidrocarburo insaturados de la fórmula general C_iH_j , que se pueden llevar a cabo de acuerdo con esta invención incluyen la conversión de C_2H_4 en una mezcla que contiene $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, la conversión de C_2Cl_4 en una mezcla que contiene CCl_3CCl_3 , la conversión de C_3H_6 en una mezcla que contiene $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_3$, y la conversión de $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CCl}_2$ en una mezcla que contiene $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_3$.

Cabe destacar un procedimiento de fotocloración para producir una mezcla que contiene 2-cloro-1,1,1-trifluoroetano (es decir, CH_2ClCF_3 o HCFC-133a), por la reacción de CH_3CF_3 con Cl_2 en fase de vapor, en presencia de luz, según esta invención. Igualmente, se debe destacar un proceso catalítico para producir una mezcla que contiene 1,2,2-tricloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropano (es decir, $\text{CClF}_2\text{CCl}_2\text{CF}_3$ o CFC-215aa), o 1,2-dicloro-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (es decir, $\text{CClF}_2\text{CClF}_3$ o CFC-216aa), por la cloración de un hexa-halopropeno correspondiente de la fórmula $\text{C}_3\text{Cl}_{6-x}\text{F}_x$, en donde x es igual a 5 o 6.

Periodos de contacto de 0,1 hasta 60 segundos son típicos; y a menudo se prefieren periodos de contacto de 1 a 30 segundos.

De acuerdo con la presente invención, se pueden clorar mezclas de compuestos de hidrocarburo saturados y compuestos de hidrocarburo halogenados saturados, y mezclas de compuestos de hidrocarburo insaturados y compuestos de hidrocarburo halogenados insaturados, así como mezclas que comprenden compuestos tanto saturados como insaturados. Ejemplos específicos de mezclas de hidrocarburos e hidrocarburos halogenados saturados e insaturados que se pueden utilizar incluyen una mezcla de $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ y $\text{CCl}_2=\text{CClCCl}_3$, una mezcla de $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ y $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$, una mezcla de $\text{CHCl}_2\text{CHClCCl}_3$, $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CCl}_3$, y $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, una mezcla de $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ y $\text{CHCl}=\text{CHCF}_3$, y una mezcla de $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ y $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$.

10 Producción de olefinas

En la etapa (b) del procedimiento de esta invención, el hidrocarburo halogenado saturado producido en la etapa (a) se somete a deshidrohalogenación. Las reacciones de deshidrohalogenación son bien conocidas en la técnica. Se les puede llevar a cabo en fase de vapor o líquida, usando una diversidad de catalizadores. Véase, por ejemplo, Milos Hudlicky, *Chemistry of Organic Fluorine Compounds*, 2ª edición (revisada), páginas 489 a 495, y las referencias bibliográficas citadas en esa obra (Ellis Harwood-Prentice Hall Publishers, 1992). Se deben destacar las deshidrohalogenaciones en fase de vapor, en presencia de un catalizador. Catalizadores apropiados para la deshidrohalogenación incluyen carbono, metales (incluidos metales elementales, óxidos metálicos, haluros metálicos y/u otras sales metálicas); alúmina, alúmina fluorada; fluoruro de aluminio; cloro-fluoruro de aluminio; metales con soporte de alúmina, metales con soporte de fluoruro o cloro-fluoruro de aluminio; fluoruro de magnesio con soporte de fluoruro de alúmina; metales con soporte de alúmina fluorada; alúmina con soporte de carbono; fluoruro o cloro-fluoruro de aluminio con soporte de carbono; alúmina fluorada con soporte de carbono; metales con soporte de carbono; y mezclas de metales, fluoruro o cloro-fluoruro de aluminio, y grafito. Metales adecuados para ser usados en los catalizadores (opcionalmente, sobre alúmina, fluoruro de aluminio, cloro-fluoruro de aluminio, alúmina fluorada, o carbono) incluyen cromo, hierro y lantano. Preferentemente, cuando se utilizan sobre un soporte, el contenido total de metal del catalizador será desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 20 por ciento en peso; típicamente, desde aproximadamente 0,1 hasta 10 por ciento en peso. Catalizadores preferidos para la deshidrohalogenación incluyen carbono, alúmina y alúmina fluorada.

Compuestos de hidrocarburo halogenados apropiados para la deshidrohalogenación de esta invención incluyen compuestos saturados de la fórmula general $\text{C}_m\text{H}_w\text{Br}_x\text{Cl}_y\text{F}_z$, en donde m es un número entero de 2 a 4, w es un número entero de 1 a 9, x es un número entero de 0 a 4, y es un número entero de 1 a 9, z es un número entero de 0 a 8, y la suma de w, x, y y z es igual a $2n+2$. El compuesto fotoclorado para producir el compuesto que se somete a deshidrohalogenación (por ejemplo, un compuesto saturado de la fórmula $\text{C}_n\text{H}_a\text{Br}_b\text{Cl}_c\text{F}_d$, o un compuesto saturado de la fórmula C_qH_r , tal como se ha descrito anteriormente) debe contener al menos dos átomos de carbono y dos átomos de hidrógeno (por ejemplo, para compuestos de las fórmulas $\text{C}_n\text{H}_a\text{Br}_b\text{Cl}_c\text{F}_d$ y C_qH_r , w, n, a y q deben ser al menos 2). Se deben destacar los procedimientos en los que el compuesto fotoclorado es un hidrocarburo halogenado que contiene flúor.

Cabe destacar un procedimiento para producir 1,1-difluoroetileno (es decir, $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ o fluoruro de vinilideno) por la fotocloración de 1,1-difluoroetano (es decir, CHF_2CH_3 o HFC-152a) para producir 1-cloro-1,1-difluoroetano (es decir, CClF_2CH_3 o HCFC-142b); y la deshidrohalogenación de HCFC-142b para producir 1,1-difluoroetileno. También se debe señalar un procedimiento para producir tetrafluoroetileno (es decir, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$) por la fotocloración de 1,1,2,2-tetrafluoroetano (es decir, CHF_2CHF_2 o HCF-134) para producir 2-cloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (es decir, $\text{CClF}_2\text{CHF}_2$ o HCFC-124a); y la deshidrohalogenación de HCFC-124a para producir tetrafluoroetileno. También cabe destacar un procedimiento para producir hexafluoropropileno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$) por la fotocloración de 1,2-dihidrohexafluoropropano (es decir, $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ o HFC-236ea) para producir 1-cloro-1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (es decir, $\text{CF}_3\text{CHFCClF}_2$ o HCFC-226ea); y la deshidrohalogenación de HCFC-226ea para producir hexafluoropropileno.

EJEMPLOS

El Procedimiento General para la Cloración y Fotocloración para Análisis de Producto se llevó a cabo usando una lámpara solar de 110 voltios/275 vatios situada (excepto que se especifique lo contrario) a una distancia de 1,3 cm del exterior de la primera vuelta del extremo de entrada de un tubo de polímero fluorado en forma de tubo en espiral, a través del cual se hicieron pasar los materiales sometidos a cloración. En los ejemplos siguientes se usaron dos tubos de polímero fluorado. Un tubo estuvo fabricado de PTFE (45,7 cm de longitud x 16 mm de diámetro exterior (DE) x 0,97 mm de diámetro interior (DI), enrollado hasta un diámetro de 6,4 cm y que contuvo puertos de alimentación y salida apropiados. El otro tubo se fabricó de FEP (45,7 cm x 3,2 mm DE x 2,2 mm DI), enrollado hasta un diámetro de 7,6 cm, y que contuvo puertos de alimentación y salida adecuados. El material de alimentación orgánico y el cloro se introdujeron en el tubo usando caudalímetros convencionales. La mezcla del interior se expuso a luz generada por la lámpara solar. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C) y bajo presión aproximadamente atmosférica. El material orgánico de alimentación que entró en el tubo y el producto posterior a la fotocloración se analizaron en línea, usando un GC/MS. Los resultados se expresan en % en moles.

PTFE (poli(tetrafluoroetileno)) es un homopolímero lineal de tetrafluoroetileno (TFE). FEP es un copolímero de tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno. CFC-114 es $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$; CFC-114a es $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$; HCFC-132b es $\text{CClF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; HCFC-142 es $\text{CHF}_2\text{CHCl}_2$; CFC-216ba es $\text{CF}_3\text{CClFCCF}_2$; HCFC-226ba es $\text{CF}_3\text{CClFCHF}_2$; HCFC-235fa es $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CClF}_2$; HFC-245fa es $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$.

5 Ejemplo 1

Se introdujeron en el tubo de PTFE gases de alimentación consistentes en HFC-134a, con un caudal de 5,0 sccm ($8,3(10)^{-8} \text{ m}^3/\text{seg}$), y gas de cloro con un caudal de 2,5 sccm ($4,2(10)^{-8} \text{ m}^3/\text{seg}$). Después de la exposición a la luz durante una hora, se analizó el producto y se encontró que contenía 68,1% en moles de HFC-134a, 24,2% en moles de HCFC-124, 7,0% en moles de CFC-114a, y 0,7% en moles de otros compuestos no identificados. El rendimiento molar de CFC-114a, comparado con la cantidad total de CFC-114a y HCFC-124, fue de 22,4%.

10 Ejemplo 2

Fotocloración de HFC-134a

Se introdujeron en el tubo de PTFE gases de alimentación consistentes en HFC-134a, con un caudal de 5,0 sccm ($8,3(10)^{-8} \text{ m}^3/\text{seg}$), y gas de cloro con un caudal de 7,5 sccm ($1,3(10)^{-7} \text{ m}^3/\text{seg}$). Después de la exposición a la luz durante una hora, se analizó el producto y se encontró que contenía 61,4% en moles de HFC-134a, 27,5% en moles de HCFC-124, 10,7% en moles de CFC-114a, y 0,4% en moles de otros compuestos no identificados. El rendimiento molar de CFC-114a, comparado con la cantidad total de CFC-114a y HCFC-124, fue de 28,0%.

Ejemplo 3

Fotocloración de HFC-134a

20 Se introdujeron en el tubo de FEP gases de alimentación consistentes en HFC-134a, con un caudal de 5,0 sccm ($8,3(10)^{-8} \text{ m}^3/\text{seg}$), y gas de cloro con un caudal de 2,5 sccm ($4,2(10)^{-8} \text{ m}^3/\text{seg}$). Después de la exposición a la luz durante una hora, se analizó el producto y se encontró que contenía 53,0% en moles de HFC-134a, 30,0% en moles de HCFC-124, 16,2% en moles de CFC-114a, y 0,8% en moles de otros compuestos no identificados. El rendimiento molar de CFC-114a, comparado con la cantidad total de CFC-114a y HCFC-124, fue de 35,0%.

25 Ejemplo 4

Fotocloración de HFC-134a

En este experimento, la distancia de la lámpara con respecto al tubo en espiral fue de 3,8 cm. Se introdujeron en el tubo de FEP gases de alimentación consistentes en HFC-134a, con un caudal de 5,0 sccm ($8,3(10)^{-8} \text{ m}^3/\text{seg}$), y gas de cloro con un caudal de 2,5 sccm ($4,2(10)^{-8} \text{ m}^3/\text{seg}$). Después de la exposición a la luz durante una hora, se analizó el producto y se encontró que contenía 56,5% en moles de HFC-134a, 29,0% en moles de HCFC-124, 14,0% en moles de HCFC-114a, y 0,5% en moles de otros compuestos no identificados. El rendimiento molar de HCFC-114a, comparado con la cantidad total de HCFC-114a y HCFC-124, fue de 32,6%.

Ejemplo 5

Fotocloración de HFC-134a

35 En este experimento, la distancia de la lámpara con respecto al tubo en espiral fue de 7,6 cm. Se introdujeron en el tubo de FEP gases de alimentación consistentes en HFC-134a, con un caudal de 5,0 sccm ($8,3(10)^{-8} \text{ m}^3/\text{seg}$), y gas de cloro con un caudal de 2,5 sccm ($4,2(10)^{-8} \text{ m}^3/\text{seg}$). Después de la exposición a la luz durante una hora, se analizó el producto y se encontró que contenía 63,8% en moles de HFC-134a, 26,0% en moles de HCFC-124, 9,5% en moles de CFC-114a, y 0,7% en moles de otros compuestos no identificados. El rendimiento molar de CFC-114a, comparado con la cantidad total de CFC-114a y HCFC-124, fue de 26,8%.

Ejemplo 6

Fotocloración de HFC-152a

45 En este experimento, la distancia de la lámpara con respecto al tubo en espiral fue de 1,3 cm. Se introdujeron en el tubo de FEP gases de alimentación consistentes en HFC-152a, con un caudal de 5,0 sccm ($8,3(10)^{-8} \text{ m}^3/\text{seg}$), y gas de cloro con un caudal de 2,5 sccm ($4,2(10)^{-8} \text{ m}^3/\text{seg}$). Después de la exposición a la luz durante una hora, se analizó el producto y se encontró que contenía 30,5% en moles de HFC-152a, 67,7% en moles de HCFC-142b, 1,0% en moles de HCFC-142, 0,2% en moles de HCFC-132b, y 0,6% en moles de otros compuestos no identificados.

Ejemplo 7

Fotocloración de HFC-152a

5 En este experimento, la distancia de la lámpara con respecto al tubo en espiral fue de 7,6 cm. Se introdujeron en el tubo de FEP gases de alimentación consistentes en HFC-152a, con un caudal de 5,0 sccm ($8,3(10)^{-8}$ m³/seg), y gas de cloro con un caudal de 2,5 sccm ($4,2(10)^{-8}$ m³/seg). Después de la exposición a la luz durante una hora, se analizó el producto y se encontró que contenía 27,9% en moles de HFC-152a, 70,1% en moles de HCFC-142b, 0,9% en moles de HCFC-142, 0,2% en moles de HCFC-132b, y 0,9% en moles de otros compuestos no identificados.

Ejemplo 8

Fotocloración de HFC-134

10 Se introdujeron en el tubo de PTFE gases de alimentación consistentes en HFC-134, con un caudal de 5,0 sccm ($8,3(10)^{-8}$ m³/seg), y gas de cloro con un caudal de 2,5 sccm ($4,2(10)^{-8}$ m³/seg). Después de la exposición a la luz durante una hora, se analizó el producto y se encontró que contenía 43,4% en moles de HFC-134, 50,8% en moles de HCFC-124a, 5,3% en moles de CFC-114, y 0,5% en moles de otros compuestos no identificados. El rendimiento molar de CFC-114, comparado con la cantidad total de CFC-114 y HCFC-124a, fue de 9,4%.

Ejemplo 9

15 Fotocloración de HFC-236ea

20 Se introdujeron en el tubo de PTFE gases de alimentación consistentes en HFC-236ea, con un caudal de 5,0 sccm ($8,3(10)^{-8}$ m³/seg), y gas de cloro con un caudal de 2,5 sccm ($4,2(10)^{-8}$ m³/seg). Después de la exposición a la luz durante una hora, se analizó el producto y se encontró que contenía 59,7% en moles de HFC-236ea, 5,6% en moles de HCFC-226ba, 33,6% en moles de HCFC-226ea, 0,7% en moles de CFC-216ba, y 0,4% en moles de otros compuestos no identificados.

Ejemplo 10

Fotocloración de HFC-236ea

25 Se introdujeron en el tubo de PTFE gases de alimentación consistentes en HFC-236ea, con un caudal de 5,0 sccm ($8,3(10)^{-8}$ m³/seg), y gas de cloro con un caudal de 7,5 sccm ($1,3(10)^{-7}$ m³/seg). Después de la exposición a la luz durante una hora, se analizó el producto y se encontró que contenía 61,4% en moles de HFC-236ea, 5,5% en moles de HCFC-226ba, 31,9% en moles de HCFC-226ea, 0,7% en moles de CFC-216ba, y 0,5% en moles de otros compuestos no identificados.

Ejemplo 11

Fotocloración de HFC-245fa

30 Antes de la cloración, se analizó el HFC-245fa para comprobar que tenía una pureza de 99,8%. Se introdujeron en el tubo de PTFE gases de alimentación consistentes en HFC-245fa, con un caudal de 3,5 sccm ($5,8(10)^{-8}$ m³/seg), y gas de cloro con un caudal de 3,5 sccm ($5,8(10)^{-8}$ m³/seg). Después de la exposición a la luz durante una hora, se analizó el producto y se encontró que contenía 65,8% en moles de HFC-245fa, 33,0% en moles de HCFC-235fa, y 1,2% en moles de otros compuestos no identificados.

35 **Ejemplo 12**

Fotocloración de HFC-245fa

40 Antes de la cloración, se analizó el HFC-245fa para comprobar que tenía una pureza de 99,8%. Se introdujeron en el tubo de PTFE gases de alimentación consistentes en HFC-245fa, con un caudal de 5,0 sccm ($8,3(10)^{-8}$ m³/seg), y gas de cloro con un caudal de 2,5 sccm ($4,2(10)^{-8}$ m³/seg). Después de la exposición a la luz durante una hora, se analizó el producto y se encontró que contenía 18,6% en moles de HFC-245fa, 81,0% en moles de HCFC-235fa, y 0,4% en moles de otros compuestos no identificados.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un compuesto olefínico a partir de al menos un compuesto seleccionado de hidrocarburos y halohidrocarburos que contienen al menos dos átomos de carbono y al menos dos átomos de hidrógeno, que comprende:
- 5 (a) dirigir luz desde una fuente de luz, a través de la pared del reactor, para hacerla interaccionar con reactantes que comprenden cloro y dicho al menos un compuesto en dicho reactor, produciendo de esta forma un hidrocarburo halogenado saturado que tiene un contenido aumentado de cloro debido a la fotocloración; y
- (b) deshidrohalogenar dicho hidrocarburo halogenado saturado, producido por fotocloración en la etapa (a);
- 10 en donde el reactor es un reactor o tanque tubular consistente en un polímero de poli(perhalo-olefina), o un tubo o tanque fabricado de un material opaco, provisto de una ventana consistente en un polímero de poli(perhalo-olefina), y en donde la luz dirigida a través de la pared del reactor se dirige a través de dicho polímero de poli(perhalo-olefina).
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polímero de poli(perhalo-olefina) es un polímero perfluorado.
- 15 3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que el polímero de poli(perhalo-olefina) es poli(tetrafluoroetileno).
4. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que el polímero de poli(perhalo-olefina) es un copolímero de tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno.
5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que en (a) un compuesto que contiene flúor se somete a fotocloración.
- 20 6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que en (a) CH_3CHF_2 se somete a fotocloración para producir CH_3CClF_2 ; y en el que, en (b), CH_3CClF_2 se somete a deshidrohalogenación para producir $\text{CF}_2=\text{CH}_2$.
7. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que en (a) CHF_2CHF_2 se somete a fotocloración para producir $\text{CHF}_2\text{CClF}_2$; y en el que, en (b), $\text{CHF}_2\text{CClF}_2$ se somete a deshidrohalogenación para producir $\text{CF}_2=\text{CF}_2$.
- 25 8. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que en (a) $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ se somete a fotocloración para producir $\text{CF}_3\text{CHFCClF}_2$; y en el que, en (b), $\text{CF}_3\text{CHFCClF}_2$ se somete a deshidrohalogenación para producir $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$.
9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la etapa (a) se lleva a cabo en fase líquida.
10. El procedimiento según la reivindicación 9, en el que la reacción se controla para mantener los materiales de partida de la etapa (a) en fase líquida, en tanto que se permite el escape de cloruro de hidrógeno.
- 30 11. El procedimiento según la reivindicación 9 o la reivindicación 10, en el que la etapa (a) se lleva a cabo en presencia de un disolvente capaz de disolver uno o múltiples de los materiales de partida y/o los productos de cloración.
12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la etapa (a) se lleva a cabo en fase de vapor.
- 35 13. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que la etapa (a) se lleva a cabo en presencia de un gas portador inerte.
14. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y 9 a 13, en el que un hidrocarburo halogenado saturado, de la fórmula $\text{C}_n\text{H}_a\text{Br}_b\text{Cl}_c\text{F}_d$, en donde n es un número entero de 1 a 4, a es un número entero de 1 a 9, b es un número entero de 0 a 4, c es un número entero de 0 a 9, d es un número entero de 0 a 9, la suma de b, c y d es de al menos 1, y la suma de a, b, c y d es igual a $2n + 2$, se somete a fotocloración en la etapa (a)
- 40 15. El procedimiento según la reivindicación 14, en el que CH_2ClCF_3 se convierte en una mezcla que contiene CHCl_2CF_3 ; $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$, $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$, o $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ se convierte en una mezcla que contiene $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_3$; CH_2FCF_3 se convierte en una mezcla que contiene CHClFCF_3 y CCl_2FCF_3 ; CH_3CHF_2 se convierte en $\text{CCl}_3\text{CClF}_2$; $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ se convierte en una mezcla que contiene $\text{CF}_3\text{CClFCHF}_2$ y $\text{CF}_3\text{CHFCClF}_2$; o $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ se convierte en $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CClF}_2$.