

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 407 430**

51 Int. Cl.:

C01F 7/50 (2006.01)

C01F 5/28 (2006.01)

C01B 9/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.01.2004 E 04700458 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2013 EP 1585705**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de fluoruros metálicos de elevada área superficial**

30 Prioridad:

07.01.2003 EP 03000221

07.01.2003 US 438308 P

25.03.2003 EP 03006656

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.06.2013

73 Titular/es:

NANOFLUOR GMBH (100.0%)

Brook-Taylor-Strasse 2

Berlin 12489, DE

72 Inventor/es:

KEMNITZ, ERHARD;

GROSS, UDO y

RÜDIGER, STEPHAN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 407 430 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 la preparación de fluoruros metálicos de elevada área superficial

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un fluoruro metálico amorfo y a un procedimiento para preparar un catalizador que comprende un fluoruro metálico amorfo.

5 Los óxidos metálicos y los fluoruros metálicos son de gran importancia para la industria química, farmacéutica y, por ejemplo, cerámica. En particular, los materiales inorgánicos que tienen un área superficial elevada son de gran interés, por ejemplo, para catálisis homogénea en la que la actividad del catalizador depende en gran medida de su superficie. Los óxidos metálicos con áreas superficiales muy elevadas se pueden preparar por medio de rutas de sol-gel, por medio de secado por congelación o en condiciones super-críticas como xerogeles (c.f. *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials*, editor W. R. Moser: capítulo 2 - *The Role of Prehydrolysis in the Preparation of Zr-Si Aerogels* by J. B. Miller and E.I. Ko, Academic Press, San Diego, 1996) o aerogeles. La preparación de fluoruros metálicos usados como revestimiento de película fina preparados sobre un material de base de cuarzo se describe por parte de Choi, J.-B et al, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Vol. 11, Nº. 8, noviembre de 2000, 969-873. En el procedimiento de preparación de dichos fluoruros metálicos, más particularmente fluoruro de magnesio, se homogeneiza una mezcla de metóxido de magnesio con una solución de ácido fluorhídrico que contiene agua y metanol.

Un catalizador particularmente preferido es trifluoruro de aluminio que se usa como catalizador de ácido de Lewis para la fluoración industrial. La síntesis, características y usos de dichos fluoruros de aluminio se describen en E. Kemnitz y D. -H. Menz, *Prog. Solid. St. Chem.* 26 (1998), p. 97-153.

20 Los catalizadores basados en fluoruro de aluminio tales como AlF_3 muestran una configuración octaédrica de átomos de flúor, cuyos átomos de aluminio están saturados de manera coordinativa. Debido a esta configuración, estas especies de AlF_3 exhiben una acidez de Lewis comparativamente baja. Además, la estructura cristalina se presenta junto con una superficie específica limitada, de por ejemplo, 0,5 a 30 m^2/g , que resulta desventajosa como actividad de una fase sólida o un catalizador heterogéneo que depende estrechamente de su área superficial específica. Se pueden producir los fluoruros de aluminio usando síntesis química en húmedo y deshidratación controlada posterior. De manera alternativa, se presentan las rutas de síntesis química no húmedas. Ziegler, K. y Köster, R. *Liebigs Ann. Chem.* 608 (1957) 1-7 describen la síntesis de trifluoruro de aluminio usando trietilaluminio y trifluoruro de boro como materiales de partida. El documento DE 4041771 describe la fluoración de cloruro de aluminio usando ácido fluorhídrico anhidro. La patente de Estados Unidos 5.157.171 describe la fluoración de AlCl_3 usando clorofluorocarbonos. Ambos procedimientos tienen como resultado un $\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$ que todavía contiene cloro. Este cloro residual es el responsable tanto de la elevada acidez observada como del elevado carácter higroscópico. El producto que resulta de ambos procedimientos también es denominado como clorofluoruro de aluminio, ACF. Debido a su carácter higroscópico, ACF resulta extremadamente difícil de usar en aplicaciones técnicas. De igual forma, ACF se desactiva de forma rápida tras, por ejemplo, contacto con disolventes orgánicos que contienen H

35 tales como éteres, alcoholes y similares. Además, el procedimiento particular de fluoración no se puede transferir a otros cloruros metálicos ya que únicamente la reacción particular proporciona la ganancia de energía necesaria para la conversión de AlCl_3 en AlF_3 .

Las consideraciones básicas con respecto a y las limitaciones de los catalizadores de fluoruro metálico que se han descrito anteriormente, también se aplican para catalizadores de fluoruro metálico dopados. Los catalizadores de fluoruro metálico dopados pueden resultar particularmente ventajosos ya que se sabe que en los catalizadores basados en óxido de metal así como los basados en fluoruro metálico una sustitución parcial de los átomos de metal hospedador por átomos de metal de dopado tiene una fuerte influencia sobre la actividad y/o selectividad del catalizador respectivo. La preparación de este tipo de catalizador dopado comienza a partir del compuesto hospedador sólido que posteriormente se impregna con la cantidad deseada de una solución del compuesto que provoca el dopado y posteriormente se seca y se calina a temperaturas elevadas. De manera alternativa, se usa una solución en la cual ambos compuestos, es decir, el compuesto hospedador así como el compuesto huésped, están presentes en la proporción deseada una vez que ambos compuestos han experimentado co-precipitación, secado y posteriormente calcinación. El producto de catalizador resultante tiene siempre una actividad que limita el área superficial pequeña.

50 Otro procedimiento para la preparación de trifluoruro de aluminio lo describe de Delatre, J. L. y col., *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, p. 5364-5, en el que se somete a fluoración una zeolita por medio de plasma de NF_3 después de haber retirado, de forma concomitante, el silicio de la alúmina-zeolita sólida. El fluoruro de aluminio obtenido de este modo tiene un área superficial específica de hasta 190 m^2/g . No obstante, la tecnología de ataque químico particular no es aplicable a gran escala, es decir, en una línea industrial de producción de catalizadores.

55 En el documento FR 1 383 927 A, se describe un catalizador de fluoruro de aluminio amorfo, que se puede preparar haciendo reaccionar cloruro de aluminio con ácido fluorhídrico anhidro.

Un procedimiento de preparación de fluoruros metálicos de transición, tales como fluoruros de titanio, vanadio o hierro, se describe en el documento GB 995 186 A, en el que se hace reaccionar un bromuro, cloruro o haluro mixto

de metal de transición con fluoruro de etilideno o fluoruro de boro en presencia de un disolvente que contiene cloro.

El problema que subyace a la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar un fluoruro metálico amorfo que tenga una elevada superficie activa y preferentemente que sea catalíticamente activo. Es un problema adicional que subyace a la presente invención proporcionar un catalizador basado en fluoruro metálico que tenga una elevada superficie específica y sea resistente a la humedad, es decir, que se pueda manipular al aire abierto sin que se desactive de manera irreversible.

De acuerdo con la presente invención, el problema se resuelve en un primer aspecto por medio de un procedimiento para la preparación de un fluoruro metálico amorfo de fórmula $M^{x+}F_{x-\delta}$ que comprende las etapas de

- a) proporcionar un precursor, en el que el precursor comprende una estructura que tiene una fórmula de $M^{x+}F_{(x-\delta)-y}B_y$; y
 b) hacer reaccionar el precursor con un agente de fluoración que genera el fluoruro metálico amorfo que tiene una fórmula de $M^{x+}F_{x-\delta}$,

en el que

- M está seleccionado entre el grupo que comprende metales del segundo, tercero y cuarto grupo principal y cualquier subgrupo de la tabla periódica,
 B es un grupo de enlace de manera coordinativa;
 x es un cualquier número entero de 2 o 3;
 y es cualquier número entero entre 1 y 3;
 δ es de 0 a 0,1; y
 $x-\delta > y$.

En una realización del procedimiento, B está seleccionado entre el grupo que consiste en alcóxidos, enolatos y sales de ácido carboxílico. Preferentemente, los alcóxidos, enolatos o el ácido carboxílico tienen una longitud de 1 a 5 átomos de carbono.

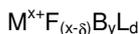
En otra realización del procedimiento, B es un alcóxido que tiene la fórmula de



en la que c es cualquier número entero de 1 a 6. En una realización preferida, c es cualquier número entero de 1 a 3.

En otra realización del procedimiento del precursor, cualquier material de partida para el precursor o agente de fluoración se encuentra presente en el disolvente orgánico anhidro, de manera que el disolvente orgánico anhidro está seleccionado preferentemente entre el grupo que comprende alcoholes, éteres, cetonas, alcanos, ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico.

En otra realización del procedimiento, el precursor contiene o está formado a partir de un compuesto de fórmula



en la que

- M, F, x, y, δ y B son como se define en el presente documento;
 L es un disolvente, preferentemente un disolvente orgánico anhidro como se ha especificado anteriormente; y
 $d \leq 1$.

En una realización preferida del procedimiento, la etapa b se lleva a cabo a una temperatura por debajo del punto de cristalización del fluoruro metálico amorfo.

En una realización del procedimiento el precursor se prepara

- proporcionando el componente metálico del precursor en forma de compuesto metálico anhidro, preferentemente como $M^{x+}B_x$, siendo M, B y x como se ha definido en el presente documento, y
- haciendo reaccionar dicho componente con ácido fluorhídrico anhidro.

En otra realización del procedimiento, el agente de fluoración es $CH_gCl_hF_{4-g}$ siendo la suma de g+h equivalente a 1 a 3.

En otra realización del procedimiento, el precursor se hace reaccionar con $CH_gCl_hF_{4-g-h}$ a una temperatura por debajo del punto de cristalización del fluoruro metálico.

En otra realización del procedimiento se hace reaccionar el precursor con ácido fluorhídrico gaseoso.

En otra realización del procedimiento, el precursor contiene menos de 1,5 moles de cualquier compuesto(s) orgánico(s).

En una realización preferida del procedimiento, el fluoruro metálico amorfo es un catalizador, preferentemente un catalizador heterogéneo.

5 En una realización, el catalizador es un ácido de Lewis fuerte.

En una realización, M está seleccionado entre el grupo que comprende Zn, Sn, Cu, Fe, Cr, V, Mg y Al, donde preferentemente M tiene una carga de +2 o +3.

En una realización preferida, M está seleccionado entre el grupo que comprende Mg y Al, en el que Mg preferentemente tiene una carga de +2 y Al preferentemente tiene una carga de +3.

10 En otra realización, el catalizador contiene menos de 0,5 moles de compuestos orgánicos, preferentemente menos de 0,1 mol de compuestos orgánicos.

En otra realización, el compuesto catalíticamente activo $M^{x+}F_{x-\delta}$ es FeF_3 o AlF_3 , que además comprende MgF_2 como material de soporte interno, en el que preferentemente el material de soporte está dopado con AlF_3 o FeF_3 hasta un punto de un 1-45 %, más preferentemente de un 5-25 % y del modo más preferido un 15-20 %.

15 De manera sorprendente, los presentes inventores han encontrado que se puede preparar un fluoruro metálico amorfo o un fluoruro metálico que tiene una estructura cristalina altamente distorsionada, en condiciones no acuosas usando un procedimiento de química suave. Dichos fluoruros metálicos, al contrario que el estado de la técnica, tienen un área superficial elevada, son un sólido amorfo por rayos-X de estructura altamente distorsionada en estado sólido. De manera adicional, las irregularidades y el desorden de la configuración estructural tienen como resultado una superficie mesoporosa. De igual forma, dichos fluoruros metálicos son ácidos de Lewis fuertes en el caso de metales ácidos de Lewis. Estos efectos estructurales muestran, en el caso de fluoruros ácidos de Lewis como por ejemplo AlF_3 pero sin estar limitados a ellos, propiedades catalíticas mejoradas para una variedad de reacciones de intercambio de halógeno, dismutaciones e isomerizaciones de CFC/HCFC así como también alquilaciones de Friedel-Crafts y acilaciones, respectivamente. Aunque se puedan usar fluoruros metálicos no ácidos o menos ácidos, por ejemplo MgF_2 , CaF_2 , etc., como matrices o soportes inactivos y químicamente inertes en los procedimientos de fluoración agresivos o en los sistemas de hospedador-huésped, los ácidos de Lewis fuertes AlF_3 , CrF_3 , FeF_3 y otros resultan extraordinarios con sus propiedades ácidas, es decir catalíticas, y son particularmente preferidos para los procedimientos de fluoración industriales.

20
25

Dicho fluoruro metálico amorfo tiene la fórmula general

30 $M^{x+}F_{x-\delta}$,

en la que

M está seleccionado entre el grupo que comprende metales del segundo, tercer y cuarto grupo principal y cualesquiera subgrupos de la tabla periódica,

x es un número entero de 2 o 3 y

35 δ es de 0 a 0,1.

En el caso de, por ejemplo, trifluoruro de aluminio que tiene este tipo de estructura amorfa, se encontró que es un ácido de Lewis extremadamente fuerte en comparación con los ácidos de Lewis más fuertes conocidos, tales como SbF_5 y ACF. Como se usa en el presente documento y si no se indica lo contrario, el fluoruro metálico amorfo es el mismo que el fluoruro metálico altamente distorsionado. El fluoruro metálico amorfo es amorfo por rayos-X. Amorfo por rayos-X, según se describe en el presente documento, significa que los dominios microcristalinos de la materia sólida, es decir, el fluoruro metálico amorfo, tienen un tamaño menor de 20 nm. El estudio microscópico de transmisión de electrones (TEM) confirmó, a un aumento de 10^7 , que el fluoruro metálico amorfo tal como AlF_3 se encuentra presente en forma de partículas sólidas muy pequeñas que se encuentran parcialmente aglomeradas para formar unidades más grandes. Estudios microscópicos adicionales (REM) revelaron una superficie mesoporosa del fluoruro metálico amorfo de acuerdo con la presente invención. La estructura extensiva y la estructura de poro del fluoruro metálico amorfo dieron como resultado un aumento significativo de la superficie activa catalítica y de este modo de la actividad catalítica. Las mediciones de BET usando N_2 , como resulta conocido en la técnica como se determina, por ejemplo, con una máquina ASAP 2001 micrométrica a 77 K, dieron lugar a resultados de > 200 m^2/g . De igual forma, se pueden usar los estudios de RMN del átomo central A1 como se detalla en los ejemplos para describir un orden de intervalo corto en el aluminio y para discriminar entre varias especies A1. Se podría encontrar un cambio químico de la señal de resonancia en un intervalo de $\delta =$ de -12,5 a -14,5 ppm, preferentemente de $\delta =$ -13,8 ppm, lo que indica que AlF_3 amorfo se encuentra presente en una orientación octaédrica. A partir de la constante de acoplamiento de cuadrupolo QCC de aproximadamente 1,5 MHz que se estimó a partir de las transiciones de satélite del espectro, se pudo encontrar una estructura fuertemente distorsionada del octaedro AlF_3 . Estos desórdenes de la estructura cristalina de AlF_3 son responsables de la condición amorfa por rayos-X de la

40
45
50
55

materia sólida, es decir, el fluoruro metálico amorfo, así como también un aumento deseado y pretendido de su actividad catalítica. La estructura cristalina seriamente distorsionada del fluoruro metálico amorfo también está confirmada por medio de estudios espectroscópicos de IR. En el caso del espectro de IR de AlF_3 , no se pudieron encontrar bandas de absorción más allá de un número de onda de 700 cm^{-1} . En su lugar se pudo observar únicamente una banda individual y muy amplia (vibración de valencia ν_3 de Al-F a 667 cm^{-1}) que correspondía a una estructura amorfa en lugar de cristalina. La prueba experimental de una mayor acidez de Lewis puede estar proporcionada por medio de la adsorción de piridina y NH_3 -TPD como se describe en la técnica.

Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, parece que la estructura amorfa del fluoruro metálico resulta crítica para la actividad del catalizador observada como, por ejemplo, en el caso de AlF_3 amorfo, por medio del calentamiento del fluoruro metálico a temperaturas de más de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ el fluoruro metálico amorfo es convertido en un fluoruro metálico cristalino, en el caso de AlF_3 en $\alpha\text{-AlF}_3$, lo que sucede con una pérdida de su actividad catalítica.

El fluoruro metálico amorfo, es decir el catalizador, es aplicable desde el punto de vista industrial con respecto al hecho de que es, al contrario que ACF descrito en la parte introductoria, resistente a la humedad, permitiendo de este modo la regeneración del fluoruro metálico amorfo y del catalizador, respectivamente, tras un determinado tiempo de exposición. En otras palabras, el catalizador es un catalizador reciclable.

Debe observarse que, en principio, el fluoruro metálico también puede ser un fluoruro metálico mixto de manera que el catalizador sea un catalizador dopado. El componente metálico del fluoruro metálico y el catalizador, respectivamente, son preferentemente cualquier metal divalente o trivalente y metal de transición, respectivamente. Preferentemente, los componentes de metal están seleccionados entre el grupo que comprende Zn, Sn, Cu, Fe, Cr, V, Mg y Al, en el que se puede usar cualquiera de dichos metales, bien solo o bien en combinación, como compuesto de fluoruro independiente, como componente huésped o como componente hospedador y compuesto respectivo. En una realización preferida, el componente metálico puede ser Fe, Cr, V, Mg o Al, en el que se puede usar cualesquiera de dichos metales, bien solos o en combinación, como fluoruro metálico independiente, como compuesto huésped o compuesto hospedador. En cualquiera de estas realizaciones, Mg es un compuesto hospedador preferido en el caso de catalizadores dopados. En una realización preferida adicional el componente metálico es Mg, bien como fluoruro metálico independiente o preferentemente como componente hospedador para los otros fluoruros metálicos, preferentemente los mencionados en el presente documento. En otra realización, se usa Al como fluoruro metálico independiente o como componente hospedador o como componente huésped. Del modo más preferido, el componente metálico es Al, bien como fluoruro independiente o como componente hospedador o como componente huésped, tal y como se usa en conexión con el catalizador de acuerdo con la presente invención. Como se usa en el presente documento, la expresión fluoruro metálico independiente significa el fluoruro metálico catalíticamente activo, el compuesto huésped o el compuesto huésped significa el componente dopado o el compuesto de catalizador dopado y el compuesto hospedador o componente hospedador significa la matriz para el compuesto huésped o el componente huésped en el caso de catalizadores dopados, en el que el compuesto hospedador o el componente hospedador puede ser una matriz inerte o catalíticamente activa.

De manera sorprendente, los presentes inventores han descubierto que se puede preparar el catalizador usando una ruta de síntesis no acuosa. El procedimiento respectivo, en principio, se puede dividir en dos etapas. En la primera etapa, se prepara un compuesto metálico sólido y parcialmente fluorado que va a proporcionar el componente metálico del fluoruro metálico amorfo, que está altamente distorsionado debido a la presencia de grupos voluminosos en cantidades estequiométricas, y que, por consiguiente en la segunda etapa se encuentra completamente fluorado en condiciones suaves, es decir, a una temperatura por debajo de la temperatura de cristalización del fluoruro metálico respectivo que se pretende sintetizar, con el fin de conservar la distorsión. Preferentemente, el fluoruro metálico parcialmente fluorado de su material de partida es un compuesto orgánico metálico. Como en el caso de la síntesis de sol-gel de óxidos metálicos, la retirada final del grupo unido de manera coordinativa tal como un alcóxido, enolato o sales de ácidos carboxílicos del catalizador de precursor resulta crucial para el desarrollo de las propiedades morfológicas específicas. En dicha segunda etapa posterior se lleva a cabo el tratamiento de fluoración final del catalizador de precursor únicamente fluorado de manera parcial, tal y como ha sido obtenido en la primera etapa del procedimiento.

Más particularmente, el compuesto orgánico metálico, que es preferentemente una sal, se disuelve al menos parcialmente en un disolvente orgánico libre de agua. En una etapa posterior, de nuevo libre de agua, se hace reaccionar ácido fluorhídrico anhidro con dicho compuesto metálico. Los compuestos metálicos preferidos usados en la presente reacción son alcóxidos, enolatos y sales de ácidos carboxílicos de cadena corta de los respectivos metales. Preferentemente, dichos ácidos carboxílicos de cadena corta tienen una longitud de 1 a 5 átomos de carbono. Un pre-requisito adicional para el uso de dichos ácidos carboxílicos es que también se usen de una forma libre de humedad. La cantidad de ácido fluorhídrico usada en la presente reacción debería ser tal que se sustituyan casi todos los residuos orgánicos o ligandos unidos por medio del componente metálico del fluoruro metálico amorfo de acuerdo con la invención. Por consiguiente, se tiene que usar una cantidad casi estequiométrica o incluso un exceso de ácido fluorhídrico. Dicho exceso puede ser de hasta 1,5 veces la cantidad de ácido fluorhídrico requerida por motivos estequiométricos. Disolventes orgánicos anhidros tal y como se usan en el presente documento son alcoholes, cetonas y alcanos, éter de petróleo, ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico, preferentemente alcoholes de fórmula $\text{C}_c\text{H}_{2c+1}\text{OH}$, siendo c cualquier número entero de 1 a 6, preferentemente de 1 a 3.

En una etapa posterior, se retira la totalidad o la mayoría de(de los) compuesto(s) volátil(es), preferentemente al vacío, proporcionando un sólido que contiene una determinada cantidad del compuesto orgánico usado como material de partida orgánico de metal. La presencia del presente compuesto obviamente interfiere con la formación de una estructura cristalina regular, creando de este modo el fluoruro metálico amorfo de acuerdo con la presente invención. En una etapa posterior, el sólido obtenido de este modo se trata en condiciones de fluoración suaves. Preferentemente, este tratamiento tiene lugar a temperatura mayor que, no obstante, se encuentra por debajo de la temperatura de cristalización del fluoruro metálico. De este modo, los intervalos de temperatura preferidos son iguales o menores de 350 °C, menores de 200 °C, y menores de 100 °C. De este modo, se retira el compuesto orgánico de forma casi cuantitativa con un contenido de carbono de preferentemente menos de un 1 %, a partir del fluoruro metálico amorfo y además aumenta el grado de fluoración del metal hasta la respectiva proporción estequiométrica o hasta un valor próximo a la misma. El tratamiento de fluoración del sólido anteriormente mencionado se puede llevar a cabo con $\text{CH}_3\text{Cl}_h\text{F}_{4-g-h}$ o con HF gaseoso, dependiendo del sistema de fluoruro metálico.

El HF gaseoso se usa diluido con un gas inerte como por ejemplo N_2 u otros en forma pura no diluida a una temperatura dentro del intervalo de 50-300 °C, preferentemente de 75-150 °C. La presión parcial de HF se encuentra dentro del intervalo de 50-1500 mbar, preferentemente de 350-600 mbar. La fluoración del catalizador de precursor tiene lugar en el tubo del reactor de metal de las instalaciones de reacción como reacción de flujo. Este tipo de pos-fluoración es particularmente preferida en los casos en los cuales se pretende una acidez de Lewis media.

El sólido catalíticamente activo obtenido de este modo mantiene la estructura amorfa por rayos-X y exhibe una superficie específica muy grande y una estructura distorsionada, en comparación con la forma cristalina del respectivo fluoruro metálico. Esta distorsión es responsable de la acidez de Lewis tremendamente elevada observada en los metales de ácido de Lewis que se encuentran presentes en el fluoruro metálico amorfo.

Debe observarse que el procedimiento de preparación de los catalizadores de acuerdo con la presente invención, tal y como se describen en el presente documento, también es aplicable a otros fluoruros metálicos presentes en los respectivos grupos de compuestos, en particular Al, Cr, Fe, V, Ga y Mg, Zn, respectivamente, dado el carácter isotópico de los fluoruros metálicos dentro de los respectivos y, más particularmente, en los citados dos grupos. Por consiguiente, el procedimiento de preparación tal y como se describe en el presente documento con más detalle en los ejemplos relacionados con AlF_3 amorfo también resulta aplicable, entre otros, a los correspondientes fluoruros de Cr, Fe, V y Ga, y el procedimiento de preparación de MgF_2 también es al menos aplicable a los correspondientes fluoruros de Zn.

Los fluoruros catalíticamente activos son aplicables en cualquier reacción en la cual se puedan usar los fluoruros metálicos del estado de la técnica. Más particularmente, se pueden usar los fluoruros metálicos catalíticamente activos para la catálisis de reacciones de intercambio de halógeno, en las que preferentemente se prefieren las reacciones de intercambio de clorocarburos, clorofluorocarburos o hidrofurocarburos. De igual forma, se pueden usar fluoruros metálicos catalíticamente activos en cualesquiera catálisis en las que se use un catalizador de ácido de Lewis. Otras reacciones preferidas que se pueden catalizar usando los fluoruros metálicos catalíticamente activos son la isomerización de haloperfluoroalcanos, en los que los haloperfluoroalcanos están preferentemente seleccionados entre el grupo que comprende cloro/bromo-fluoroetanos y -propanos, para la isomerización de olefinas, en los que la isomerización de olefinas está preferentemente seleccionada entre el grupo que comprende 1-alquenos a 2-alquenos como, por ejemplo, isomerización de 1-buteno a 2-buteno, para la catálisis de reacciones de acilación de Friedel-Crafts, estando preferentemente las reacciones de acilación seleccionadas entre el grupo que comprende benzoilación/etilación de sistemas aromáticos activados y desactivados, así como reacciones de alquilación de Friedel-Crafts, en las que las reacciones de alquilación están preferentemente seleccionadas entre el grupo que comprende la alquilación de anillos aromáticos.

A continuación, se ilustra la invención por medio de las figuras y los ejemplos a partir de los cuales se pueden tomar las características, realizaciones y ventajas, en las cuales

La Figura 1 muestra el esquema para la síntesis de un catalizador de AlF_3 amorfo; y

La Figura 2 muestra un diagrama que muestra el volumen de poro como función del diámetro de poro de diversos AlF_3 .

50 Ejemplo 1: Preparación de un catalizador que contiene AlF_3 amorfo

En primer lugar, se hizo reaccionar triisopropóxido de aluminio ($\text{Al}(\text{O}^i\text{Prop})_3$) (10 g) en isopropanol libre de agua (50 ml) con un exceso moderado de ácido fluorhídrico anhidro disuelto en isopropanol o éter dietílico, siendo la solución 26 molar, con agitación y enfriamiento. Se agitó la reacción durante otra 1,5 h a temperatura ambiente. Tras retirar todo el material volátil a temperatura elevada (70 °C) al vacío quedó un sólido en forma de polvo de color blanco, en particular tras mantener la reacción durante otras 4 h en las mismas condiciones. De este modo, se obtuvo el precursor del fluoruro de aluminio pretendido. El precursor tenía una proporción de flúor con respecto a aluminio de aproximadamente dos, y un contenido de carbono de aproximadamente un 30 %. De este modo, a pesar de haber hecho reaccionar el $\text{Al}(\text{O}^i\text{Prop})_3$ con un exceso de HF, obviamente había parte de isopropilato junto con parte de

isopropanol unido de forma coordinativa en el compuesto.

La segunda etapa de la preparación de AlF_3 amorfo comprende el tratamiento del precursor con un agente de fluoración tal como CCl_2F_2 a, por ejemplo, $350\text{ }^\circ\text{C}$, es decir, por debajo de su temperatura de cristalización, para retirar el(los) compuesto(s) orgánico(s) por medio de sustitución parcial por flúor. Más particularmente, se usó un tubo de Ni apto para calentamiento y se hizo reaccionar el polvo blanco obtenido anteriormente con una mezcla de $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{N}_2$ (1:5) durante 2-3 h a una temperatura máxima de $350\text{ }^\circ\text{C}$. El producto final obtenido tenía una proporción de flúor con respecto a aluminio de tres y el contenido de carbono fue menor de un 0,5 %.

De manera más sorprendente, el fluoruro de aluminio preparado de este modo tenía un área superficial de aproximadamente $200\text{ m}^2/\text{g}$ y mostró una acidez de Lewis muy elevada y posterior actividad catalítica. Debido a su elevada superficie específica dicho fluoruro de aluminio fue denominado HS- AlF_3 por los presentes inventores.

Los intentos para retirar el contenido orgánico del precursor por medio de CO_2 supercrítico fallaron ya que permanecieron más de dos terceras partes del contenido orgánico. Por el contrario, el calentamiento del precursor en un flujo de nitrógeno hasta $350\text{ }^\circ\text{C}$ dio como resultado un producto amorfo con únicamente un 1 % de contenido de carbono y un área superficial BET de $47\text{ m}^2/\text{g}$, que no resultó catalíticamente activo. Los materiales de partida, las condiciones de reacción y los respectivos productos se muestran de manera esquemática en la Figura 1. Estos resultados junto con el análisis elemental indican que el catalizador de precursor tiene una composición que corresponde a la fórmula $\text{AlF}_{3-x}(\text{O}^i\text{Pr})_x(\text{PrOH})_y$ con $x \approx 1$ e $y < 1$. Mientras que se puede retirar el alcohol débilmente unido por medio de CO_2 supercrítico, los grupos alcoxi se pueden retirar de manera suave por medio de fluoración suave, conservando un desorden morfológico elevado. Además, la presencia de grupos alcoxi en el precursor es decisiva para obtener fluoruros metálicos de áreas superficiales elevadas.

Ejemplo 2: Preparación de un catalizador que contiene MgF_2 amorfo

Básicamente, se produjeron la reacción y las condiciones de reacción similares a las de MgF_2 amorfo del ejemplo 1. Más particularmente, se disolvió metilato de Mg en isopropanol y se hizo reaccionar con 2,2 moles de ácido fluorhídrico por cada 1 mol de Mg con enfriamiento y agitación. Se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante otros 60 minutos y posteriormente se trató como se ha descrito para AlF_3 en el ejemplo 1. Posteriormente, se sometió a fluoración el catalizador de precursor usando CCl_2F_2 . El MgF_2 obtenido era amorfo por rayos-X y tenía un área superficial específica de $190\text{ m}^2/\text{g}$.

Ejemplo 3: Preparación de un catalizador de MgF_2 amorfo dopado con fluoruro de vanadio (III)

Se añadió una solución de 0,015 moles de fluoruro de vanadio (III) en isopropanol a una solución de 0,085 moles de metilato de Mg en isopropanol. Se añadieron 0,24 moles de ácido fluorhídrico disueltos en dietiléter a la solución previamente preparada con agitación y exclusión de humedad. Se trata la mezcla obtenida de este modo como se describe por en el ejemplo 1, donde tiene lugar la extracción de cualesquiera compuestos volátiles al vacío a una temperatura entre 30 y $70\text{ }^\circ\text{C}$ y se somete a fluoración el sólido restante en una corriente de CCl_2F_2 a una temperatura creciente de 30 a $350\text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo de 3 horas. La mezcla de fluoruro metálico obtenida de este modo es amorfa por rayos-X, exhibe un área superficial de $115\text{ m}^2/\text{g}$ y cataliza intensamente la reacción de tetracloroetileno con HF.

Ejemplo 4: Preparación de un catalizador de MgF_2 dopado con Fe

De forma análoga al procedimiento descrito en el ejemplo 3, se obtiene un catalizador de MgF_2 dopado con Fe que tiene una superficie específica de $105\text{ m}^2/\text{g}$, usando cloruro de Fe(III) y metilato de Mg como material de partida. El grado de dopado del catalizador es de un 15 % de FeF_3 . De acuerdo con el análisis de rayos-X, el soporte de MgF_2 de hospedador está en forma cristalina mientras que el FeF_3 dopado se encuentra en forma amorfa. El catalizador se activa usando CFC a $350\text{ }^\circ\text{C}$. El contenido de carbono del catalizador es de un 0,4 % y la proporción de F/Al es 3. La superficie de BET/ N_2 es $105\text{ g}/\text{m}^2$.

Se usó el catalizador producido de este modo para las siguientes dos reacciones:

a) benzoilación de anisol

se hicieron reaccionar 373 mg de cloruro de benzoílo con 12 ml de anisol y 200 mg del catalizador preparado anterior a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas. Se añadieron 50 mg de dodecano a la mezcla de reacción como patrón interno para el análisis de GC cuantitativo. La conversión fue de 100 %, y el rendimiento de metoxibenzofenona fue de un 72,4 %.

b) acetilación de anisol

usando las mismas condiciones descritas en a) anterior se obtuvo una conversión de un 46 % siendo el rendimiento de 4-metoxi-acetofenona de un 35 %.

Ejemplo 5: Preparación de un catalizador de MgF_2 dopado con Fe (tratado con HF).

Se trató en primer lugar una cantidad de 1,0 g de catalizador de MgF_2 dopado con Fe que tenía un 15 % de Fe/85 % de Mg y preparado a partir de los respectivos metóxidos metálicos por medio de fluoración con HF en el disolvente,

5 con N₂ (8 cc/min) a 150 °C durante 1 h, posteriormente se sometió a pos-fluoración con HF diluido gaseoso (5 cc/min)/N₂ (8 cc/min) a 120 °C durante 2h para retirar el disolvente residual y se sometieron a fluoración por completo los grupos alcóxidos restantes unidos al metal. Tras el tratamiento de pos-fluoración el catalizador está en estado amorfo y el contenido de carbono de la catálisis es de un 1 %, el contenido de cloro es de aproximadamente un 0,4 %. El área superficial es de 243 m²/g.

La dismutación en fase gas de CFC 12 de acuerdo con



proporciona una conversión de un 80 % a 350 °C.

10 Se usó el catalizador producido de este modo para la benzoilación de anisol con un 15 % de Fe/Mg (HF): Se lleva a cabo la reacción de manera análoga a la descrita en el ejemplo 4 con 200 mg de catalizador, 373 mg de cloruro de benzoílo, 11 ml de anisol a 60 °C durante 3 horas. Los resultados son los siguientes:

Conversión en MBPh: 69 % Selectividad: 60 %

15 Para mostrar que se puede re-utilizar el catalizador, se llevaron a cabo varios procesados adicionales. El segundo procesado del catalizador usado tras el lavado con etanol y secado a 100 °C y usando 174 mg de catalizador, 311 mg de cloruro de benzoílo y 9 ml de anisol dio lugar a los siguientes resultados:

Conversión: 81 % Selectividad: 68 %

Un tercer procesado con el catalizador reutilizado usando 122 mg de catalizador, 229 mg de cloruro de benzoílo y 7 ml de anisol dio lugar a los siguientes resultados:

Conversión: 45 % Selectividad: 52 %

20 Ejemplo 6: Propiedades superficiales BET/N₂ de AlF₃ amorfo

25 Una comparación de las propiedades superficiales de BET/N₂ del fluoruro de aluminio de acuerdo con la presente invención (HS-AlF₃) y de su precursor con las de β-AlF₃, un tipo bien conocido de AlF₃, que con frecuencia se usa como catalizador ácido de Lewis en química de flúor, revela propiedades extraordinarias. El área superficial específica de β-AlF₃ es únicamente de 33 m²/g; el tratamiento con CCl₂F₂ a 350 °C no mejoró ese valor, en comparación con una superficie específica de 206 m²/g del nuevo HS-AlF₃ activo y valores incluso más elevados para el precursor como también se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1: Propiedades de los Fluoruros de Aluminio Seleccionados

Muestra	Cristalinidad	SBET [m ² /g]	Proporción F/Al	Conc-C [%]
Precursor	amorfo	430	≈ 2	31
HS-AlF ₃	amorfo	206	3	0,4
β-AlF ₃	cristalino	33	3	n.a.
AlF ₃ por medio de ruta acuosa ¹	cristalino	113	3	0,15
n.a. no aplicable; ¹ tratado con CCl ₂ F ₂ a 350 °C				

Ejemplo 7: Caracterización morfológica de un catalizador que contiene AlF₃ amorfo

30 Con el fin de caracterizar de forma adicional el catalizador representado por un catalizador que comprende AlF₃, se determinó la distribución de tamaño de poro de ambos catalizadores de precursor así como también de los catalizadores AlF₃ de acuerdo con la presente invención. Como puede observarse en la Figura 2, el catalizador de AlF₃ amorfo tiene una distribución de tamaño de poro mucho más estrecha que β-AlF₃.

35 Además, las microfotografías SEM muestran que HS-AlF₃ amorfo, así como su precursor, están formados por partículas mesoporosas, del modo más probable por conglomerados de partículas mucho más pequeñas, o de tamaño irregular. Las microfotografías (aumento de 1,5x10⁶ veces) de conglomerados individuales muestran dominios bien definidos, algunos de los cuales son regulares, es decir, se pueden ver los planos de estructura cristalina de regiones que sin embargo son demasiado pequeñas para ser detectadas por medio de XRD.

40 La espectroscopia de rayos-X de energía dispersiva (EDX) confirma que el análisis elemental de HS-AlF₃ consiste en Al, F y algún O tras el tratamiento de fluoración/activación. De la manera más probable, el oxígeno procede de la hidratación de superficie cuando se manipula el sólido en atmósfera abierta. Esto también está de acuerdo con los

datos de los espectros de XPS.

Ejemplo 8: Espectros de RMN e IR de un catalizador que contiene AlF_3 amorfo

Para una mejor comprensión de la situación estructural de HS- AlF_3 , se registraron los espectros de IR y RMN-MAS- ^{27}Al . El último permite describir el orden de intervalo más corto de los átomos de Al y discriminar entre las diferentes especies de Al. Se registraron los espectros de RMN- ^{27}Al AIMAS en 132,2 MHz a una tasa de giro de 10 kHz. El cambio químico observado de $\delta = 13,8$ ppm es indicativo de sitios de Al que rodean a un octaedro de un sólido polimorfo. En comparación con el fluoruro de aluminio cristalino, por ejemplo, $\alpha\text{-AlF}_3$, el cambio químico subraya la tendencia a una resonancia de campo más baja, es decir, hacia especies insaturadas desde el punto de vista coordinativo.

El colector de banda lateral de gran tamaño de las transiciones de satélite del núcleo de Al cuadrupolar de los respectivos espectros indica constantes TCC de acoplamiento cuadrupolar grandes de los sitios de Al, coherentes con distorsiones intensas de los entornos octaédricos. No se encontraron discontinuidades claras debida a QCC de primer orden debido a las distribuciones amplias de los QCC. Las simulaciones de las bandas laterales apuntan a QCC de aproximadamente 1,5 MHz, que es mucho mayor que el de $\alpha\text{-AlF}_3$ altamente simétrico, pero comparable con el estimado de 1,4 MHz del material casi amorfo como se describe en J. L. Delattre y col., J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 5346.

El espectro-IR de HS- AlF_3 apoya estos descubrimientos. No deberían existir bandas de absorción para AlF_3 por encima de 700 cm^{-1} . De hecho, únicamente se pudo observar una banda a 667 cm^{-1} (vibración ν_3 de valencia de AlF_3), que fue muy ancha debido al estado amorfo del compuesto. El análisis de Raman-láser llevado a cabo de forma complementaria no resulta satisfactorio debido al fenómeno de fluorescencia, obviamente debido al carbono presente. Las propiedades químicas superficiales de HS- AlF_3 quedan reflejadas por medio de su absorción de piridina y de manera más importante por medio de sus propiedades catalíticas. Tras el tratamiento con piridina y el posterior calentamiento en corriente de N_2 a $150\text{ }^\circ\text{C}$, el espectro de IR fotoacústico del sólido mostró bandas intensas a 1454 y 1492 cm^{-1} , que indicaron sitios de ácido fuerte de Lewis así como de Bronsted. El último podría ser el resultado de la reacción de sitios de Lewis fuertes con humedad debido a que no se puede excluir el contacto con el aire durante la preparación de la muestra para las mediciones fotoacústicas.

Ejemplo 9: Actividad catalítica de un catalizador que comprende AlF_3 amorfo

Se investigó la actividad catalítica en comparación con el precursor, con respecto a $\beta\text{-AlF}_3$, y con respecto a AlF_3 amorfo preparado de forma convencional a partir de una solución de AlF_3 y posteriormente tratamiento con CCl_2F_2 a $350\text{ }^\circ\text{C}$. Como reacciones de ensayo, se estudiaron la dependencia con la temperatura de la dismutación de CCl_2F_2 catalítica y de la isomerización catalítica de 1,2-dibromohexafluoropropano para dar 2,2-dibromohexafluoropropeno (tabla 2). A partir de la Tabla 2, se puede concluir que la última reacción, que por el contrario tiene que ser catalizada por los ácidos de Lewis más fuertes conocidos (SbF_5 o ACF), transcurre también con HS- AlF_3 de forma casi cuantitativa. No obstante, en claro contraste con respecto a ACF, HS- AlF_3 no se destruye por medio de contacto con la humedad, pero se puede reactivar por medio de calentamiento. De este modo, resulta apropiado para aplicación industrial.

Tabla 2: Actividad Catalítica de Fluoruros de Aluminio Seleccionados

Muestra	Dismutación de CCl_2F_2 [%] a Temp. [$^\circ\text{C}$]			Isomerización de $\text{C}_3\text{Br}_2\text{F}_6$ [5] a $25\text{ }^\circ\text{C}$
	300	200	100	
Precursor	0	0	0	0
HS- AlF_3	96	87	22	90
$\beta\text{-AlF}_3$	93	47		0
AlF_3^1	96	28	11	5

¹ vía ruta ac., tratado con CCl_2F_2 a $350\text{ }^\circ\text{C}$.

Ejemplo 10: Alquilación de benceno

Se hicieron reaccionar 8,9 ml de benceno con 0,8 g de cloruro de isopropilo en un procedimiento discontinuo en presencia de 0,3 g de catalizador heterogéneo de acuerdo con la presente invención, que consistía en AlF_3 de área superficial elevada sobre alúmina como soporte. Se usa el sistema de catalizador $\text{AlF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sin ningún tipo de activación. Tras agitar la mezcla durante 0,5 horas a temperatura ambiente se termina la reacción. Se identifica isopropilbenceno como producto de reacción con una muestra auténtica por medio de CG. Se encontró una conversión de un 74 % de rendimiento con una selectividad de un 52 %. Por motivos de comparación, no tuvo lugar conversión

alguna usando un catalizador de AlF_3 preparado de forma convencional.

Las condiciones de CG son las siguientes: columna de cuarzo de poro amplio, 15 m de longitud, DB5 polisiloxano modificado, dodecano como patrón interno.

Ejemplo 11: Benzoilación de anisol

- 5 Se hicieron reaccionar 370 mg de cloruro de benzoilo con 12 ml de anisol para proporcionar el producto benzoilado 4-metoxibenzofenona con un 47 % de rendimiento. El catalizador usado es un fluoruro metálico HS-AlF_3 sobre un soporte de Al_2O_3 preparado de acuerdo con la presente invención, que se usa en una cantidad de 300 mg. Se lleva a cabo la reacción en un procedimiento discontinuo a 60 °C a reflujo con agitación.

Cuando se preparó AlF_3 de forma convencional, no tuvo lugar reacción alguna, rendimiento de CG 0 %.

- 10 Se estimaron los productos y los rendimientos por medio de CG. El patrón interno es tridecano.

Ejemplo 12: Hidrofluoración de tetracloroetileno C_2Cl_4

- 15 En un reactor de flujo se trataron 300 mg de un catalizador sobre soporte preparado de acuerdo con la presente invención (un 15 % de FeF_3 sobre MgF_2) con un área superficial BET de 102 m^2/g in situ a 300 °C en atmósfera de N_2 durante 0,5 horas, y posteriormente con una mezcla de HF/N_2 -gas a 400 °C. Se investigó la reacción catalítica haciéndola pasar a través de una corriente de N_2 saturado con vapor de tetracloroetileno junto con HF gaseoso a una temperatura de reacción de 360 °C. La conversión a esta temperatura es de un 74 % proporcionando una mezcla de freones de R123, R124, R125 y una pequeña cantidad de otros. También se estudio la reacción de hidrofluoración a 280 °C y 320 °C (véase la tabla siguiente).

Se analizaron los productos por medio de GC-FID con una columna de SE Chromosorb al 10 %.

T °C	% de conversión	% de $\text{C}_2\text{HCl}_2\text{F}_3$	% de C_2HClF_4	% de C_2HF_5	otros
280	50	23	11	3	13
320	66	11	41	13	2
360	74	6	29	37	2

20 Ejemplo 13: Fluoruros de magnesio dopados con cromo

Se logró el dopado de fluoruro de magnesio con cromo por medio de 3 compuestos diferentes y las respectivas rutas: i) Cr(III)Cl_3 , ii) acetato de cromo básico $\text{Cr}_3\text{Ac}_7(\text{OH})_2$ y iii) CrO_3 /metanol.

- 25 Se añadió la cantidad apropiada de un compuesto de cromo (III), disuelto en etanol seco, a una suspensión de metóxido de magnesio en metanol. En una primera etapa, se sometió a fluoración la mezcla obtenida con la cantidad estequiométrica de HF disuelto en dietiléter libre de agua. Se retiraron los disolventes por medio de evacuación y el sólido restante se sometió a pos-fluoración en una etapa de activación a una temperatura de hasta 350 °C con CFC como por ejemplo CF_2Cl_2 . De acuerdo con la ruta (iii) se redujo con anterioridad el óxido de Cr (VI), a través del mecanismo mencionado, hasta el estado de oxidación (III) haciéndolo reaccionar con metanol.

- 30 La concentración del % de átomos de cromo en los diferentes catalizadores dopados varía entre un 8 % y un 40 %. El patrón de difracción de los sólidos muestra que todas las muestras son esencialmente amorfas. Las reflexiones débiles en la difracción de rayos-X (XRD) son debidas al material de hospedador. El área superficial BET es elevada y dentro del intervalo de 100 a 175 m^2/g con la única excepción del (ii) producto con únicamente 65 m^2/g . El contenido de carbono en el precursor es de 3 a un 12 % y posteriormente la etapa de fluoración está dentro del intervalo de aproximadamente 0,1 a un 0,9 %. La fuerza de los sitios de ácido de Lewis se verifica por medio de adsorción de piridina fotoacústica FT-IR.

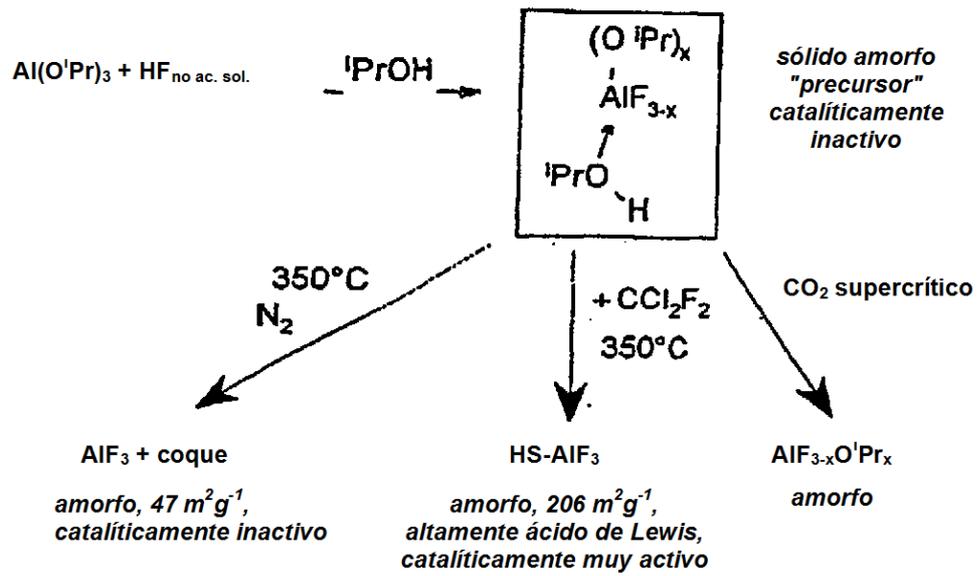
- 35 Se evaluaron los ensayos catalíticos en reacciones de dismutación de diclorodifluorometano (R 12) y clortetrafluoroetano (R 124) así como también con la hidrofluoración de tetracloroetano (TCE) por medio de HF . Todas las reacciones se llevaron a cabo como reacciones en fase gas en un reactor de flujo de níquel con 0,3 a 0,6 g de catalizador. Se ajustó el flujo de gas por medio de un medidor de flujo másico.

- 40 En la dismutación de R 12 se encontraron los rendimientos más elevados para iii) dopado con Cr al 15 % con un 15 % de conversión a 100 °C; 65/200; 85/250 y un 81 % a 350 °C. El catalizador dopado al 8 % de este tipo mostró resultados similares. El 40 % ii) fue eficaz así como también con una conversión de un 57 % a 300 °C y un 78 % a 350 °C. La reacción de dismutación de R 124, analizada por medio de F-RMN y GC-MS de los productos recogidos condensados en una trampa fría proporcionó los mejores resultados con un 8 % de contenido-Cr de iii). Las conversiones fueron de un 35 % a 150 °C, 48/200, 86/250 y un 94 % a 300 °C. La hidrofluoración de TCE proporcionó rendimientos más bajos: un 7 % a 320 y un 18 % a 360 °C para el catalizador de un 40 % Cr- ii).

- 45

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un fluoruro metálico amorfo de fórmula $M^{x+}F_{x-\delta}$ que comprende las etapas de
- 5 a) proporcionar un precursor, en el que el precursor comprende una estructura que tiene una fórmula $M^{x+}_{(x-\delta)}B_y$; y
 b) hacer reaccionar el precursor con un agente de fluoración generando el fluoruro metálico amorfo que tiene una fórmula $M^{x+}F_{x-\delta}$, en la que
- 10 M está seleccionado entre el grupo que comprende metales del segundo, tercer y cuarto grupo principal y cualquier subgrupo de la tabla periódica,
 B es un grupo de unión de forma coordinativa;
 x es cualquier número entero de 2 o 3;
 y es cualquier número entero entre 1 y 3;
 δ es de 0 a 0,1; y
 $x-\delta > y$.
- 15 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que B está seleccionado entre el grupo que comprende alcóxidos, enolatos y sales de ácido carboxílico que tienen preferentemente una longitud de 1 a 5 átomos de C.
3. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el precursor, el material de partida para el precursor o el agente de fluoración se encuentran presentes o se introducen en un disolvente orgánico anhidro, en el que el disolvente orgánico anhidro está preferentemente seleccionado entre el grupo que
- 20 comprende alcoholes, éteres, cetonas, alcanos, ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico.
4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el precursor contiene o está formado por un compuesto de fórmula
- $M^{x+}F_{(x-\delta)}B_yL_d$
- en la que
- 25 M, F, x, δ y B están definidos como en cualquiera de las reivindicaciones anteriores;
 L es un disolvente, preferentemente un disolvente como se especifica en la reivindicación 3, y
 d es ≤ 1 .
5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la etapa b se lleva a cabo a una temperatura por debajo del punto de cristalización del fluoruro metálico amorfo.
- 30 6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el precursor se prepara
- proporcionando el componente metálico del precursor como un compuesto metálico anhidro $M^{x+}B_x$, estando definidos M, B y x como en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, y
 - haciendo reaccionar dicho componente metálico con ácido fluorhídrico anhidro.
7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el agente de fluoración es $CH_gCl_hF_{4-g-b}$, siendo la suma de g+h equivalente a 1 a 3.
- 35 8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el agente de fluoración es HF.
9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el fluoruro metálico amorfo es un catalizador.
- 40 10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que M está seleccionado entre Al, Cr, Fe, V, Ga, Mg y Zn.



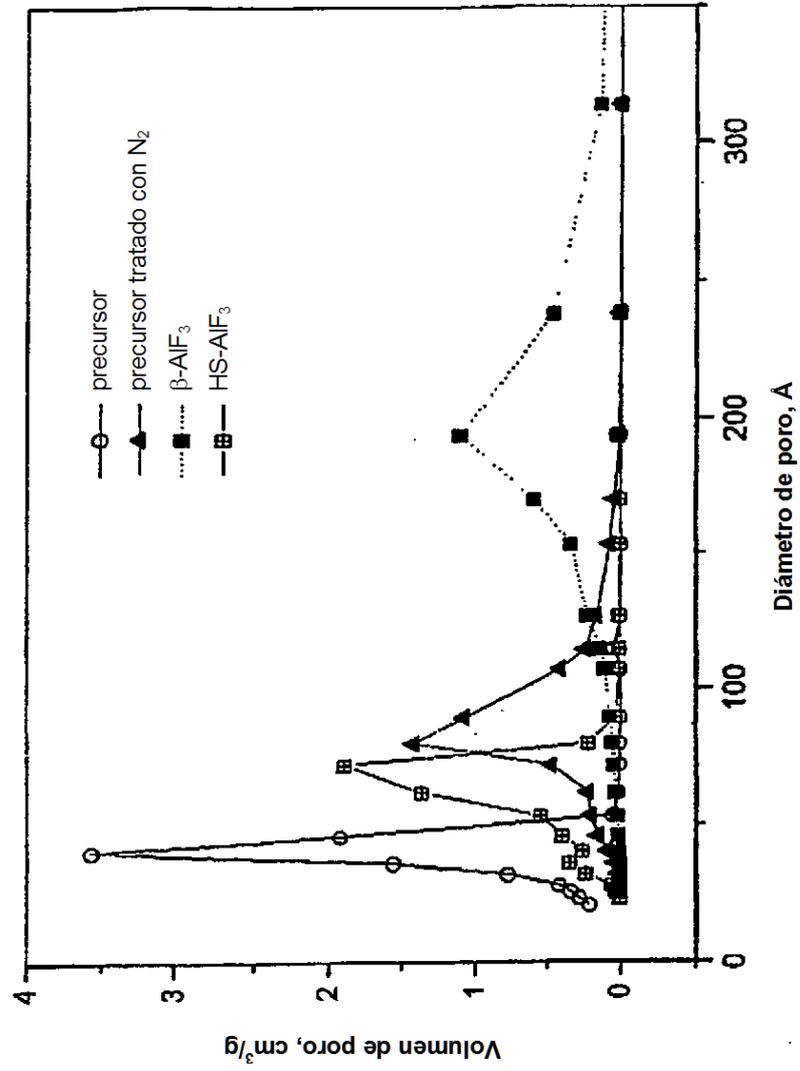


Fig. 2