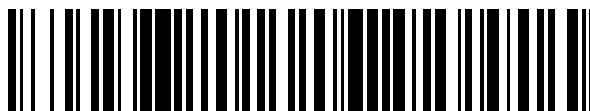


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 185**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

B01J 27/138 (2006.01)

B01J 27/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2011** **E 11712825 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.11.2014** **EP 2552877**

54 Título: **Procedimiento para la deshidrocloración de hidroclorofluoroalcanos**

30 Prioridad:

02.04.2010 US 320425 P

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

11.03.2015

73 Titular/es:

**SOLVAY SA (100.0%)
Rue de Ransbeek, 310
1120 Bruxelles , BE**

72 Inventor/es:

**EICHER, JOHANNES;
UENVEREN, ERCAN y
KEMNITZ, ERHARD**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 531 185 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 deshidrocloración de hidroclorofluoroalcanos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para deshidroclorar hidroclorofluoroalcanos.

10 El documento WO 2009/010472 da a conocer un procedimiento para la preparación de alquenos que contienen halógenos sobre catalizadores de fluoruros de metales. También se mencionan hidroclorofluoroalcanos como materiales de partida adecuados, pero entre los catalizadores no se mencionan los fluoruros de metales que contienen cloro.

El documento US 2.673.139 da a conocer un método para preparar catalizadores de fluoruro de aluminio con alta actividad en reacciones de deshidrohalogenación. Los fluoruros de aluminio no contienen cloro.

15 Los fluoruros y cloruros mixtos tales como fluoruro-cloruro de bario se conocen por sí mismos y se describen en la bibliografía. Sin embargo, tales compuestos no se han usado antes como catalizadores para reacciones de deshidrohalogenación.

20 Los productos obtenidos por deshidrocloración de hidroclorofluoroalcanos son productos intermedios interesantes para la síntesis de otros hidrofluorocarbonos y por tanto existe una necesidad de procedimientos y catalizadores de deshidrocloración selectiva.

25 Fue por tanto un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la deshidrocloración de hidroclorofluoroalcanos que produzca los productos deshidroclorados en alto rendimiento y con buena selectividad.

Este objeto se logra con el procedimiento según la reivindicación 1. A continuación en el presente documento se exponen realizaciones preferidas de la invención en las reivindicaciones dependientes y la descripción detallada.

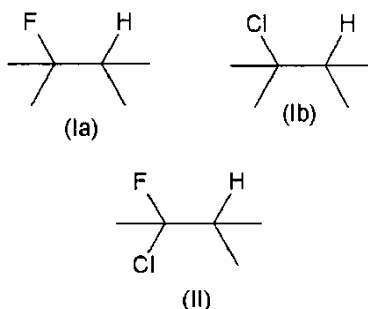
30 Por tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la deshidrofluoración selectiva de hidroclorofluoroalcanos, comprendiendo dichos hidroclorofluoroalcanos al menos un átomo de cloro y al menos un átomo de flúor y al menos un átomo de hidrógeno en el átomo o átomos de carbono vecinales al átomo de carbono o átomos de carbono que portan los átomos de cloro y flúor.

35 Los hidroclorofluoroalcanos no están sometidos a restricciones adicionales en lo que se refiere a su estructura, es decir cualquier representante de esta clase de productos que cumpla con los prerequisites anteriores es adecuado para su uso en el procedimiento según la presente invención.

40 En general, los sustituyentes de flúor y cloro pueden estar ubicados en los mismos o diferentes átomos de carbono en la molécula. Si un sustituyente de cloro y uno de flúor están presentes en diferentes átomos de carbono, los átomos de hidrógeno en los átomos de carbono vecinales a los mismos podrían estar unidos a diferentes átomos de carbono o al mismo átomo de carbono en el caso de que al menos un sustituyente de cloro y flúor esté unido a diferentes átomos de carbono separados por un átomo de carbono que porta tal sustituyente de hidrógeno. En este caso, es suficiente un sustituyente de hidrógeno en la molécula.

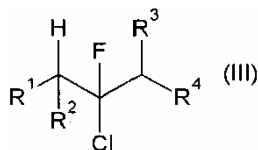
45 Las reacciones de deshidrohalogenación requieren esta característica estructural puesto que en la reacción se separa un haluro de hidrógeno, surgiendo el hidrógeno y el halógeno de átomos de carbono vecinos o vecinales.

50 Los hidroclorofluoroalcanos preferidos que son adecuados como aductos para el procedimiento según la presente invención comprenden o bien al menos un elemento estructural Ia y al menos un elemento estructural Ib o bien al menos un elemento estructural II



55 Los sustituyentes no mostrados en la fórmula anterior se seleccionan de preferiblemente grupos alquilo C₁-C₈, que pueden estar sustituidos con halógeno, en particular con cloro o flúor.

Un grupo de hidroclorofluoroalcanos particularmente preferido tiene la fórmula III



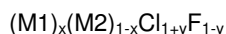
en la que R¹ a R⁴ son iguales o diferentes e independientemente entre sí representan un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, un grupo alquilo C₁-C₈, fluoroalquilo C₁-C₈ o hidrofluoroalquilo C₁-C₈.

Los hidroclorofluoroalcanos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono y preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono son sustratos preferidos. 3-Cloro-1,1,1,3-tetrafluorobutano es un sustrato particularmente preferido.

Los materiales de partida que pueden usarse en el procedimiento según la presente invención se conocen por el experto y están disponibles a partir de diversas fuentes. Por ejemplo, 3-cloro-1,1,3,3-tetrafluorobutano (también denominado HCFC-364mfb según el sistema de nomenclatura usado generalmente para hidrocarburos halogenados) se da a conocer entre otros en la patente estadounidense 7.074.434 y otros materiales de partida adecuados se describen en otra parte.

Se dan a conocer diversas rutas para la fabricación de hidrocarburos halogenados con al menos 3 átomos de carbono en el documento WO 2008/043720 al que se hace referencia con el presente documento para detalles adicionales.

En el procedimiento según la presente invención los hidroclorofluoroalcanos de la presente invención tal como se describieron anteriormente en el presente documento se someten a una reacción a una temperatura preferiblemente por encima de 50°C con una cantidad eficaz de un compuesto de metal que tiene la fórmula



en la que

M1 y M2 se seleccionan del grupo que consiste en Ca, Sr y Ba

x está en el intervalo de desde 0,2 hasta 1,0 e

y está en el intervalo de desde -0,8 hasta 0,8.

Según una realización preferida del procedimiento según la presente invención y tiene un valor en el intervalo de desde -0,6 hasta 0,6, más preferiblemente en el intervalo de desde -0,6 hasta 0,3 e incluso más preferido en el intervalo de desde -0,6 hasta 0. Lo más preferido y tiene un valor en el intervalo de desde -0,4 hasta 0.

x tiene preferiblemente un valor de al menos 0,5, preferiblemente de 0,5 a 1,0 y más preferiblemente de al menos 0,8. Lo más preferido x es 1, es decir los compuestos que tienen sólo un metal son los más preferidos.

Entre los metales, se prefieren Ba y Sr, siendo Ba el metal más preferido.

Se ha encontrado sorprendentemente que estos compuestos de metales catalíticamente eficaces en esta reacción producen los productos deshidroclorados con una muy buena selectividad, que es normalmente de al menos el 80, preferiblemente al menos el 90%, siendo el resto productos de deshidrofluoración.

Dependiendo de los materiales de partida puede obtenerse más de un producto de deshidrocloración y/o más de un producto de deshidrofluoración como subproducto y en este caso la selectividad se expresa basándose en la cantidad de agregado de los productos de deshidrocloración, respectivamente de deshidrofluoración.

De manera particularmente preferible, la selectividad hacia los productos deshidroclorados frente a los productos deshidrofluorados es de al menos el 92%, lo más preferido por encima del 94% y puede ser del 100%, es decir sin producto de deshidrofluoración detectable en casos particulares.

Según una realización preferida de la presente invención, el compuesto de metal puede obtenerse

a) proporcionando un precursor, opcionalmente sobre un soporte, en el que el precursor comprende una estructura que tiene la fórmula (M1)_x(M2)_{1-x}F_{2-δ-d}B_dL_e y

b) haciendo reaccionar el precursor con un hidroclorofluoroalcano en el que B es un grupo unido por

coordinación; L es un disolvente orgánico; x tiene un valor en el intervalo de desde 0,2 hasta 1,0, d es cualquier número entero en el intervalo de desde 0 hasta 2, e tiene un valor en el intervalo de desde 0 hasta 1 y δ tiene un valor en el intervalo de desde 0 hasta 0,1, siempre que los denominadores que representan el número de átomos de flúor y cloro sean positivos.

B es preferiblemente un grupo alcóxido, enolato o ácido carboxílico, más preferiblemente un grupo alcóxido de fórmula $-O-C_eH_{2c+1}$ en la que c es cualquier número entero desde 1 hasta 6, preferiblemente de desde 1 hasta 3; L es un disolvente, preferiblemente un disolvente orgánico anhidro seleccionado del grupo que comprende alcoholes, éteres, cetonas, alcanos y compuestos aromáticos; y d y e son preferiblemente inferiores o iguales a 1.

Se dan a conocer procedimientos preferidos para la síntesis de los compuestos de metales usados según el procedimiento de la invención que comprende estas etapas en el documento WO 2004/060806 y el documento EP 1.666.411. Tales procedimientos se denominan a continuación en el presente documento síntesis sol-gel fluorolítica.

Sin embargo, el procedimiento de la presente invención no se limita a compuestos de metales obtenidos según sólo estas referencias; cualquier compuesto de metal que tenga la fórmula según la reivindicación 1 es principalmente adecuado.

Según el documento WO 2004/060806, el precursor se obtiene preferiblemente haciendo reaccionar $(M1)_x(M2)_{1-x}B_2$, en la que B es preferiblemente un alcóxido. B se suspende o se disuelve más preferiblemente en un disolvente orgánico L, con de desde 2 hasta 4 equivalentes, preferiblemente de manera aproximada 3 equivalentes (preferiblemente anhidros) de HF. El HF se disuelve preferiblemente en un disolvente orgánico L', por lo que L' puede ser cualquiera de los disolventes L y también L' puede ser igual a o diferente de L; seguido por la eliminación a vacío de los disolventes en exceso a temperaturas iguales o inferiores a 350°C, preferiblemente iguales o inferiores a 200°C, todavía más preferiblemente iguales o inferiores a 100°C. El producto obtenido de ese modo es un precursor tal como se definió anteriormente.

La preparación del precursor se realiza preferiblemente en un disolvente libre de agua, seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en alcoholes, éteres, cetonas, alcanos, éter de petróleo, ácido fórmico, ácido acético o ácido propiónico. Se prefieren alcoholes de fórmula $C_eH_{2c+1}OH$ con c = de 1 a 6, especialmente de 1 a 3.

En una segunda etapa, el precursor obtenido de ese modo se activa adicionalmente mediante reacción con un (hidro)clorofluoroalcano, preferiblemente CCl_2F_2 o $CHClF_2$ o 3-cloro-1,1,1,3-tetrafluorobutano o el hidrocloreofluoroalcano que es el sustrato para la reacción de deshidrocloración.

Los compuestos de metales adecuados usados en el procedimiento según la presente invención pueden prepararse tal como se describió anteriormente seleccionando los precursores apropiados.

Los compuestos de metales tal como se obtienen mediante los procedimientos según el documento WO 2004/060806 y el documento EP 1.666.411 y tal como se describió en las realizaciones preferidas anteriormente en el presente documento tienen en general una alta área superficial, preferiblemente en el intervalo de desde 40 hasta 200 m²/g, tal como se mide según el método BET usando N₂ (para detalles véase el párrafo [0091] del documento US2006/052649 A1). Se prefiere particularmente que el área superficial de los compuestos de metales así obtenidos esté en el intervalo de desde 50 hasta 160 m²/g.

Los compuestos de metales pueden usarse como tales o sobre un material de soporte.

Preferiblemente, se selecciona un soporte que tiene una forma adecuadamente conformada, es química y térmicamente estable en las condiciones de síntesis de catalizador y en las condiciones de reacción de uso del catalizador, mecánicamente estable, que no deteriora la acción del catalizador, que no interfiere con la reacción catalizada y que permite el anclaje del compuesto de metal. Puede usarse cualquier soporte que cumpla estos requisitos. Por ejemplo, óxidos de aluminio o de metales de aluminio son muy adecuados. Habitualmente, estos están presentes en estructura cristalina. También puede aplicarse carbono activado; en una realización preferida, se usa óxido de aluminio y en una realización incluso más preferida $\gamma-Al_2O_3$ como soporte.

Preferiblemente, la cantidad total de compuesto de metal $(M1)_x(M2)_{1-x}Cl_{1+y}F_{1-y}$, especialmente de $BaCl_{1+y}F_{1-y}$ en el catalizador soportado es igual a o mayor del 3% en peso, más preferiblemente igual a o mayor del 4% en peso. Preferiblemente, el contenido en compuesto de metal en el catalizador soportado es igual a o mayor del 30% en peso, más preferiblemente igual o inferior al 20% en peso. En algunas aplicaciones, el contenido puede ser igual o inferior al 10% en peso. Un intervalo con buenos resultados está entre el 4 y el 20% en peso. Un intervalo del 4 al 8% en peso también da buenos resultados.

El procedimiento para recubrir el compuesto de metal activo sobre el soporte del catalizador puede realizarse por métodos conocidos por el experto y descritos en la bibliografía. Se prefieren dos alternativas específicas. Ambas alternativas comprenden una etapa en la que se forma un soporte recubierto con el precursor y una etapa en la que tiene lugar la activación.

Según la primera alternativa preferida, el soporte se impregna con el compuesto precursor $(M1)_x(M2)_{1-x}B_d$ tal como se describió anteriormente. Tras la impregnación, se realiza la reacción sol-gel con HF, preferiblemente en un disolvente, para obtener el precursor.

5 En detalle, se proporciona el soporte, preferiblemente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pretratado térmicamente, con agitación preferiblemente, a una disolución de un compuesto de metal apropiado, preferiblemente un alcóxido, más preferiblemente un isopropóxido o un metóxido, en un disolvente orgánico anhidro, preferiblemente un alcohol.

10 Se continúa el contacto entre el soporte y el compuesto de metal, preferiblemente con agitación, durante un tiempo suficiente para lograr el grado de impregnación deseado. Por ejemplo, tras la adición del compuesto de metal, el contacto puede continuarse durante igual a o más de 10 minutos, preferiblemente, durante igual a o más de 20 minutos. Si se desea, el contacto puede extenderse hasta un tiempo muy prolongado, por ejemplo, más de 6 horas. Se supone que cuanto más prolongado sea el contacto, más profundamente penetrará el compuesto de metal dentro del soporte. Preferiblemente, el contacto entre el soporte y el compuesto de metal es igual o inferior a 6 horas, todavía más preferiblemente, igual o inferior a 2 horas. A menudo, es muy adecuado de 20 minutos a 45 minutos.

20 Después de eso, el producto obtenido tras la impregnación se transforma en el precursor. Se añade una disolución de fluoruro de hidrógeno anhidro en un disolvente orgánico, preferiblemente en un alcohol C_1 a C_3 o en dietil éter, preferiblemente con agitación continua, al sistema de soporte y compuesto de metal. La cantidad de HF se selecciona de manera que la razón molar de HF:metal sea preferiblemente igual a o mayor de 2. Preferiblemente, es igual o inferior a 4. Muy preferiblemente, la razón molar de HF:metal es de $3 \pm 0,1$.

25 Preferiblemente, la cantidad total de material de partida de compuesto de metal en el sistema se ajusta para corresponder a un contenido en compuesto de metal del catalizador final igual a o mayor del 3% en peso, más preferiblemente igual a o mayor del 4% en peso. Preferiblemente, el contenido en compuesto de metal en el catalizador soportado es igual o inferior al 30% en peso, más preferiblemente igual o inferior al 20% en peso, algunas veces incluso igual o inferior al 10% en peso, basándose en el peso del catalizador. Sin embargo, es posible usar el compuesto de metal como tal también como soporte, es decir en este caso el contenido en compuesto de metal puede ser de hasta el 100% en peso del catalizador. A menudo, la cantidad se ajusta de manera que el contenido del compuesto de metal en el catalizador soportado es preferiblemente de entre el 4 y el 20% en peso. A menudo, se produce un catalizador soportado con del 4 al 8% en peso de compuesto de metal.

35 Según la segunda alternativa preferida, el compuesto de metal orgánico, preferiblemente el compuesto de bario, preferiblemente en forma de una disolución, se hace reaccionar en primer lugar en la reacción de tipo sol-gel con la cantidad apropiada de disolución de HF, preferiblemente con agitación, seguido por la adición del soporte respectivo, por lo que los materiales usados y sus cantidades relativas son tal como se describieron anteriormente, especialmente en vista de la alternativa a).

40 Tras haber tenido lugar la reacción del compuesto de metal y HF para formar el precursor, ya sea después de la impregnación del soporte según la primera alternativa, o antes del contacto con el soporte según la segunda alternativa, se elimina(n) el(los) disolvente(s) en exceso. Preferiblemente, esto se realiza de una manera suave, preferiblemente a vacío. La eliminación se apoya ventajosamente por calentamiento o tratamiento térmico. Preferiblemente, la temperatura es igual a o mayor de 25°C , más preferiblemente, es igual a o mayor de 30°C .
45 Preferiblemente, la temperatura es igual a o menor de 200°C , más preferiblemente, es igual a o menor de 150°C . Un intervalo preferido es de 40 a 90°C . Ambos procedimientos a) o b) y la eliminación del disolvente posterior proporcionan un precursor soportado.

50 El precursor ya tiene actividad catalítica. La actividad catalítica puede potenciarse enormemente si el precursor se activa por la reacción posterior con un hidroclorofluoroalcano gaseoso a temperatura elevada.

Pueden aplicarse en mezcla con hasta el 95% (v/v) de un gas inerte tal como nitrógeno o un gas noble, preferiblemente argón; el contenido en el gas inerte es preferiblemente igual a o mayor del 75% (v/v); es preferiblemente igual a o menor del 90% (v/v). De manera especialmente preferible, el contenido en el gas inerte es del $85 \pm 5\%$ (v/v). La temperatura en la etapa A1) es preferiblemente igual a o mayor de 150°C , más preferiblemente, igual a o mayor de 180°C . Preferiblemente, la temperatura es igual a o menor de 400°C .

60 Mientras que cualquier hidroclorofluoroalcano es principalmente adecuado para la etapa de activación, se ha comprobado en varios casos que llevar a cabo la activación con el mismo hidroclorofluoroalcano que el sustrato es ventajoso para la reacción de deshidrocloración. Al hacer esto, la activación puede llevarse a cabo *in situ*, es decir inmediatamente antes de la reacción de deshidrocloración en el mismo reactor.

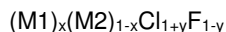
65 La activación puede monitorizarse mediante análisis elemental de la mezcla de reacción a diversos momentos. El contenido en cloro del compuesto de metal aumenta hasta un determinado valor al que permanece. La activación se termina una vez que el contenido en cloro permanece constante. Puede suponerse que el precursor de fluoruro se

clora en virtud del HCl producido en la deshidrocloración del hidroclorofluoroalcano.

- En una etapa posterior, se realiza opcionalmente un lavado para eliminar compuestos volátiles del catalizador. Se prefiere realizar una etapa de lavado. El lavado puede detenerse cuando se ha logrado el grado de purificación deseado. Puede realizarse durante un tiempo extendido, por ejemplo, hasta diez horas o más. Preferiblemente, el lavado se realiza durante igual a o menos de 6 horas. Preferiblemente, se realiza durante igual a o más de 1 hora. La temperatura durante el lavado es preferiblemente igual a o mayor de 200°C. Preferiblemente, es igual a o menor de 300°C. Un intervalo de temperatura de desde 240°C hasta 260°C es muy adecuado.
- El catalizador soportado puede prepararse en forma de un polvo, en forma de grageas, perlas, productos extruidos y otros cuerpos formados. Perlas con un diámetro en el intervalo de, por ejemplo, 1 a 10 mm son muy adecuadas para el procedimiento de deshidrocloración según la presente invención.
- La reacción de deshidrocloración en el procedimiento de la presente invención tiene lugar muy selectivamente y a altos rendimientos. La temperatura a la que se produce la deshidrocloración depende del compuesto de partida respectivo. En general, la temperatura de reacción es igual a o mayor de 50°C, preferiblemente igual a o mayor de 120°C. La reacción puede realizarse incluso a una temperatura menor, pero en algunos casos, la velocidad de la reacción puede considerarse que es demasiado baja. En general, la reacción se realiza a una temperatura igual a o menor de 300°C, preferiblemente igual a o menor de 250°C, y muy preferiblemente igual a o menor de 230°C. El catalizador es muy activo durante periodos de tiempo extendidos cuando la temperatura de reacción es igual a o menor de 400°C. El resultado de la deshidrocloración es muy bueno a temperaturas por ejemplo por encima de 100°C. El rendimiento a largo plazo del catalizador es especialmente bueno si se hace funcionar a temperaturas iguales a o por debajo de 400°C.
- La temperatura de reacción es preferiblemente igual a o mayor de 120°C. La velocidad de la reacción puede acelerarse si la temperatura de reacción es igual a o mayor de 150°C. A menudo, realizar la reacción en un intervalo de desde 180°C hasta 250°C permite una alta velocidad de reacción con alta conversión. Se observan una reacción rápida y una alta conversión incluso si la temperatura de deshidrocloración es igual a o mayor de 250°C.
- En general, la selectividad de la deshidrocloración disminuye ligeramente con el aumento de la temperatura, es decir a temperaturas de reacción más altas se observa cada vez más deshidrofluoración. El experto seleccionará las condiciones de reacción para obtener las mejores condiciones para la conversión y la selectividad deseadas.
- Pueden formarse isómeros dependiendo de la estructura del material de partida en la deshidrocloración, que pueden separarse entonces mediante destilación, si se requiere. Por ejemplo, en la deshidrocloración de HCFC-364 que tiene la fórmula $\text{CH}_3\text{-CFCl-CH}_2\text{-CF}_3$, se forman tres isómeros, concretamente 1,1,1,3-tetrafluorobut-3-eno y los isómeros E y Z de 1,1,1,3-tetrafluoro-but-2-eno. Con otros materiales de partida pueden obtenerse los respectivos isómeros.
- En algunos casos, el equilibrio entre alta velocidad de reacción y alta selectividad puede favorecer la operación a una temperatura de reacción relativamente baja.
- Si se observa una disminución de la actividad del catalizador, por ejemplo tras periodos de reacción prolongados, o si la temperatura de la reacción se seleccionó demasiado alta, es posible una regeneración del catalizador. Pueden hacerse pasar gases oxidantes a temperatura elevadas, por ejemplo aire o oxígeno, a través del reactor. Tal como se describe a continuación, la actividad catalítica puede extenderse haciendo pasar una mezcla de hidroclorofluoroalcano/nitrógeno (o gas inerte) a través del reactor.
- La reacción puede realizarse de manera discontinua o continua. Se prefiere operar especialmente de manera continua en la fase gaseosa.
- Si se desea, el hidrocarburo halogenado usado como material de partida puede diluirse con un gas inerte antes de la reacción de deshidrocloración, por ejemplo, nitrógeno o un gas noble, por ejemplo, argón. En este caso, el hidrocarburo halogenado está presente preferiblemente en la mezcla gaseosa con gas inerte en una cantidad igual a o de más del 10% en volumen. Preferiblemente, está presente en una cantidad igual a o de menos del 75% en volumen, más preferiblemente en una cantidad igual a o de menos del 50% en volumen y de manera especialmente preferible igual a o de menos del 35% en volumen. Se observó que la productividad del catalizador en algunos casos fue mayor cuando se usó gas inerte (nitrógeno por ejemplo).
- Por consiguiente, pueden hacerse pasar sobre el catalizador mezclas que comprenden o que consisten en nitrógeno y un hidroclorofluoroalcano con de 2 a 5 átomos de carbono en una razón molar de N_2 :hidroclorofluoroalcano de (2-9):1, preferiblemente de (3-6):1 tal como se describió anteriormente. Se prefieren especialmente mezclas que comprenden o que consisten en nitrógeno y un hidroclorofluoroalcano con de 2 a 5 átomos de carbono en una razón molar de N_2 :hidroclorofluoroalcano de (3-5):1. Se prefieren especialmente mezclas que comprenden o que consisten en N_2 y un hidroclorofluoroalcano C_3 o C_4 en una razón molar de (2-9):1, preferiblemente (3-6):1, más preferiblemente (3-5):1.

El procedimiento según la presente invención produce los productos deseados con buen rendimiento y con una buena conversión. Los productos de la deshidrocloración pueden usarse para diversas aplicaciones. Productos finales libres de cloro obtenidos mediante deshidrocloración de hidroclorofluoroalcanos con un átomo de cloro son útiles como tales o tras la saturación del doble enlace como los denominados hidrocarburos halogenados de segunda generación.

Otro aspecto de la presente invención es el uso de un compuesto de metal de fórmula



en la que

M1 se selecciona del grupo que consiste en Ca, Sr y Ba

x está en el intervalo de desde 0,2 hasta 1,0 e

y está en el intervalo de desde -0,8 hasta 0,8,

como catalizador para la deshidrocloración selectiva de hidroclorofluoroalcanos. Los compuestos de metales, compuestos de partida, productos de reacción y las condiciones de la reacción son los facilitados anteriormente.

En caso de que la divulgación de cualquier patente, solicitud de patente y publicación que se incorpora en el presente documento como referencia entre en conflicto con la descripción de la presente solicitud hasta el punto de que pueda hacer que un término sea poco claro, prevalecerá la presente descripción.

Ejemplos

Se prepararon compuestos de bario catalíticamente activos según el denominado método sol-gel fluorolítico libre de agua según Kemnitz, E. *et al.*, "Amorphe Metallfluoride mit aussergewöhnlich grosser spezifischer Oberfläche", Angew. Chem. 2003, 115(35) y Rüdiger, S. y Kemnitz, E., "The fluorolytic sol-gel method to metal fluorides - a versatile process opening up a variety of application fields", Dalton Trans. 2008, págs. 1117-1127.

En la primera etapa se hizo reaccionar un respectivo compuesto precursor de Ba con HF en metanol. Se obtuvieron de ese modo estructuras reticulares de tipo sol o tipo gel. Después de eso se eliminaron las sustancias volátiles secando a 100°C a vacío durante dos horas.

Entonces se sometió el xerogel resultante (BaF₂) a una activación en fase gaseosa con 3-cloro-1,1,1,3-tetrafluorobutano (S-364) a una temperatura de 200°C.

El contenido en carbono del BaF₂ era muy bajo, lo que indica que los componentes orgánicos formados durante su síntesis se habían eliminado de manera sustancialmente completa durante el procedimiento de secado posterior.

El contenido en cloro del producto aumentó rápidamente de manera inicial desde el 0 hasta el 10,4% en peso en el plazo de dos horas, alcanzando un valor constante del 13,4% en peso tras 20 horas. Un contenido en cloro del 13,4% en peso corresponde a una fórmula estequiométrica BaCl_{0,7}F_{1,3}, es decir y en este experimento tenía un valor de -0,3 y x era 1.

Se llevó a cabo la deshidrocloración catalítica del 3-cloro-1,1,1,3-tetrafluorobutano (S-364) tal como sigue:

Se llenó un reactor de cuarzo que podía calentarse que tenía un diámetro interno de 8 mm y un diámetro externo de 10 mm con 200 mg del respectivo compuesto catalíticamente activo que se fijó en el medio del reactor mediante tapones de lana de cuarzo. Se introdujo una corriente de gas de 25 ml/min de una mezcla de 3-cloro-1,1,1,3-tetrafluorobutano y nitrógeno (razón en volumen 1:4) en el reactor que se mantuvo a una temperatura de 150, 200 ó 230°C.

Tras pasar a través el reactor, se transportó la corriente de gas a través de una disolución 0,5 molar de hidrogenocarbonato de sodio para neutralizar los ácidos gaseosos producidos durante la reacción (HCl, SiF₄). Después de eso se tomaron muestras que se analizaron directamente por cromatografía de gases y CG-EM respectivamente (en este caso se condensó la corriente de gas en triclorometano para su inyección en el sistema de CG-EM).

La conversión a 200 y 230°C fue de aproximadamente el 95% mientras que a 150°C la conversión disminuyó hasta el 20-40%.

La tabla 1 muestra los resultados de la deshidrocloración a las temperaturas respectivas y la selectividad relativa

hacia los tres posibles productos Z y E-1,1,1,3-tetrafluorobut-2-eno (respectivamente TFBE1 y TFBE2) y 1,1,1,3-tetrafluorobut-3-eno (TFBE3). La selectividad para la deshidrocloración indica el porcentaje de productos deshidroclorados en la mezcla de reacción, siendo el resto productos deshidrofluorados.

5

Tabla 1

Temperatura, °C	Selectividad de TFBE1	Selectividad de TFBE1	Selectividad de TFBE1	Selectividad de deshidrocloración
150	0,24	0,13	0,57	0,94
200	0,12	0,10	0,73	0,95
230	0,10	0,09	0,69	0,88

10

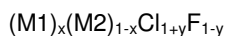
Los resultados muestran que la selectividad disminuyó ligeramente con el aumento de la temperatura. Debido a la conversión significativamente inferior a 150°C tal como se indicó anteriormente, el margen de error de los valores a esta temperatura es más alto que a 200 y 230°C puesto que hay una cantidad significativa de material de partida en la mezcla de reacción.

15

En una segunda fila de experimentos a 200°C, la velocidad de flujo de la corriente de gas que comprendía 3-cloro-1,1,1,3-tetrafluorobutano y nitrógeno aumentó hasta 50 ml/min, reduciéndose de ese modo el tiempo de contacto desde 0,5 s hasta 0,25 s. La conversión disminuyó hasta el 70-75% mientras que la selectividad hacia la deshidrocloración no se vio afectada significativamente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la deshidrocloración catalítica de hidroclorofluoroalcanos que comprenden al menos un átomo de cloro, al menos un átomo de flúor y al menos un átomo de hidrógeno en un átomo de carbono vecinal al átomo de carbono o átomos de carbono que portan el al menos un átomo de cloro y al menos un átomo de flúor poniendo en contacto el hidroclorofluoroalcano con un compuesto de metal de fórmula



en la que

M1 y M2 se seleccionan del grupo que consiste en Ca, Sr y Ba

x está en el intervalo de desde 0,2 hasta 1,0 e

y está en el intervalo de desde -0,8 hasta 0,8.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que y está en el intervalo de desde -0,6 hasta 0,6.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que y está en el intervalo de desde -0,6 hasta 0.

4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones de 1 a 3, en el que x es al menos 0,5.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que x es al menos 0,8.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que x es 1.

7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que M1 es Ba.

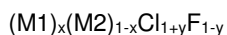
8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el compuesto de metal catalíticamente activo se obtiene

a) proporcionando un precursor, opcionalmente sobre un soporte, en el que el precursor comprende una estructura que tiene la fórmula $(M1)_x(M2)_{1-x}F_{2-\delta-d}B_dL_e$ y

b) activando el precursor con un hidroclorofluoroalcano que genera el compuesto de metal catalíticamente activo,

en el que B es un grupo unido por coordinación; L es un disolvente orgánico; x está en el intervalo de desde 0,2 hasta 1,0, d es cualquier número entero en el intervalo de desde 0 hasta 3, e tiene un valor en el intervalo de desde 0 hasta 1 y δ tiene un valor en el intervalo de desde 0 hasta 0,1, siempre que los denominadores que representan el número de átomos de flúor y cloro sean positivos.

9. Uso de un compuesto de metal de fórmula



en la que

M1 se selecciona del grupo que consiste en Ca, Sr y Ba

x está en el intervalo de desde 0,2 hasta 1,0 e

y está en el intervalo de desde -0,8 hasta 0,8,

como catalizador para la deshidrocloración selectiva de hidroclorofluoroalcanos.