

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 795**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2009** **E 09753132 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.01.2016** **EP 2370385**

54 Título: **Proceso para la preparación de clorofluoroalquenos**

30 Prioridad:

25.11.2008 EP 08169859

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

04.05.2016

73 Titular/es:

**SOLVAY FLUOR GMBH (100.0%)
Hans-Böckler-Allee 20
30173 Hannover, DE**

72 Inventor/es:

**EICHER, JOHANNES;
KALBREYER, WOLFGANG y
UENVEREN, ERCAN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 568 795 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

Proceso para la preparación de clorofluoroalquenos

5 La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de clorofluoroalquenos y ciertos clorofluoroalquenos obtenibles de esta manera.

10 Los clorofluoroalquenos son intermedios en la síntesis química. Son, por ejemplo, monómeros, y pueden polimerizarse, véase el documento WO2005/037902. Pueden hacerse reaccionar con hidrógeno para proporcionar los fluoroalquenos respectivos, véase la patente de Estados Unidos 5243103. El documento US 2007/129579 A1 se refiere a procesos para la deshidrohalogenación de alcanos halogenados para formar alquenos halogenados.

15 El objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para la preparación de clorofluoroalquenos. Otro objeto es proporcionar nuevos clorofluoroalquenos.

Estos y otros objetos se consiguen mediante el proceso de la presente invención y los clorofluoroalquenos específicos dados en las reivindicaciones.

20 La presente invención proporciona un proceso para la preparación de hidroclofluoroalquenos a partir de hidroclofluoroalcanos poniendo en contacto dichos hidroclofluoroalcanos con fluoruro de aluminio de alta superficie amorfa por rayos X que tiene una superficie de 100 a 300 m²/g. Una o más moléculas de HF se escinden de los hidroclofluoroalcanos respectivos y, de esta manera, se forma un hidroclofluoroalqueno o hidroclofluoroalcadieno o trieno o incluso polieno.

25 En una realización, el catalizador es un catalizador completo. En otra realización, el catalizador está situado sobre un soporte.

En el contexto de la presente invención, las expresiones "amorfo" y "amorfo por rayos X" son intercambiables.

30 Los fluoruros metálicos tienen ciertas características novedosas cuando se comparan con los fluoruros del estado de la técnica. Preferentemente, tienen una superficie activa de aproximadamente 100 - 300 m²/g (medida con N₂, por ejemplo en un equipo micromeritics ASAP 2001). Son ácidos de Lewis fuertes. Están esencialmente libres de cloruro. El fluoruro metálico amorfo es amorfo por rayos X; está altamente distorsionado. La expresión "fluoruro metálico amorfo por rayos X" denota que los dominios microcristalinos de la materia sólida, es decir, el fluoruro metálico amorfo, tienen un tamaño de menos de 20 nm. Tienen una superficie mesoporosa, según se revela por REM (Microscopía Electrónica de Reflexión). Estas características se aplican especialmente a fluoruro de aluminio amorfo. El fluoruro de aluminio amorfo tiene una estructura fuertemente distorsionada del octaedro AlF₃. Estos desórdenes son responsables de la condición amorfa por rayos X de la materia sólida. La constante de acoplamiento de cuadrupolo QCC es de aproximadamente 1,5 MHz. En el espectro IR, se observa más bien una única banda muy ancha (ν_3 de Al-F a 667 cm⁻¹), que puede estar localizada en la estructura amorfa, en lugar de en la cristalina. Una única banda ancha para la vibración de valencia ν_3 de Al-F a 667 cm⁻¹ indica una estructura amorfa. El aumento de la acidez de Lewis puede demostrarse por la absorción de piridina y NH₃-TPD (desorción de NH₃ programada con la temperatura). Los cristales amorfos por rayos X, especialmente AlF₃, tienen la ventaja de que no son higroscópicos.

45 Tal fluoruro de aluminio de alta área superficial (HS-AlF₃), así como otros fluoruros metálicos de alta superficie, pueden sintetizarse como se describe en los documentos US 2006/0052649 o EP 1440939 A1 (método para la preparación de fluoruros metálicos amorfos) y el documento EP 1666411 A1 (método para la preparación de fluoruros de óxido metálico amorfo o débilmente cristalinos y nuevos usos de los mismos).

50 El fluoruro de óxido metálico amorfo o débilmente cristalino es el mismo que el fluoruro de óxido metálico altamente distorsionado. "Amorfo por rayos X" preferentemente significa que el patrón de difracción de rayos X no muestra picos.

55 Un fluoruro de aluminio de alta área superficial amorfa (u otros fluoruros metálicos de alta área superficial) se preparan por un método que comprende las etapas de

a) proporcionar un precursor, comprendiendo el precursor una estructura que tiene una fórmula de M^{x+}F_{(x-δ)-y}ByL_δ; y

60 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-δ};

en la que M es aluminio; B es un grupo de unión coordinativa; x en el caso del aluminio es 3; y es cualquier número entero entre 1 y 3; δ es 0 a 0,1; y x- δ > y.

B es preferentemente un grupo alcóxido, enolato o ácido carboxílico, más preferentemente un alcóxido de fórmula $-O-C_cH_{2c+1}$ en la que c es cualquier número entero de 1 a 6; L es un disolvente, preferentemente un disolvente orgánico anhidro seleccionado del grupo que comprende alcoholes, éteres, cetonas, alcanos aromáticos; y d es ≤ 1 .

5 De acuerdo con el documento EP 1440939 A1 el precursor se obtiene haciendo reaccionar $M^{x+}B_x$, en la que B es preferentemente un alcóxido si el metal M es aluminio, B es más preferentemente propóxido, disuelto o suspendido en un disolvente orgánico L, con 2 a 4 equivalentes, preferentemente 3 equivalentes de HF anhidro, preferentemente disuelto en un disolvente orgánico L', pudiendo ser L' cualquiera de los disolventes L y también L' puede ser igual a L; seguido de la retirada de los disolventes en exceso a vacío a temperaturas iguales a o menores de 350 °C, preferentemente iguales a o menores de 200 °C, aún más preferentemente iguales a o menores de 100 °C; proporcionar un precursor como se ha definido anteriormente.

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

20 El precursor obtenido de esta manera, en una segunda etapa, se fluera adicionalmente, "se activa", usándose agentes de fluoración gaseosos a temperaturas elevadas, preferentemente hidrofluorocarbonos o hidrofluoroclorocarbonos, especialmente $CHClF_2$ o CH_2F_2 a temperaturas entre y hasta 350 °C, o HF gaseoso a temperaturas de 50 °C a 300 °C, preferentemente de 75 °C a 150 °C. El agente de fluoración preferentemente se mezcla con un gas inerte, tal como nitrógeno o argón, con lo que puede usarse hasta un 95 % en volumen de gas inerte; proporcionar un fluoruro metálico amorfo como se ha definido anteriormente, de manera que, en el caso de la activación con HF, el fluoruro metálico obtenido, específicamente si el metal es aluminio, puede contener HF adsorbido, que puede retirarse por exposición posterior a una corriente de gas inerte a temperaturas de hasta 250 °C.

25 El fluoruro metálico de alta superficie amorfo consiste esencialmente en fluoruro de aluminio. El término "esencialmente" denota preferentemente que el contenido de los fluoruros metálicos amorfos es igual a o menor del 3 % en peso, aún más preferentemente igual a o menor del 2 % en peso.

30 El documento EP 1440939 A1 divulga otra realización en la que $M^{x+}F_{(x-\delta)-y}B_y$ se usa como material de partida y que no está coordinado con un disolvente.

35 En otra realización, si se desea, el fluoruro de aluminio puede doparse con fluoruros metálicos de cinc, estaño, cobre, cromo, vanadio, hierro o magnesio.

40 Los detalles dados anteriormente se refieren a un catalizador completo. En una alternativa, el catalizador puede usarse en forma de un catalizador soportado. Como se sabe, esto denota preferentemente un revestimiento catalítico sobre un portador o soporte. Los catalizadores de fluoruro metálico de alta área superficial y amorfos por rayos X o fluoruro de óxido metálico débilmente cristalino en los que el metal se selecciona del 2º, 3º o 4º grupo principal o cualquier subgrupo del sistema periódico de elementos, soportados sobre un soporte y su preparación se divulga en la solicitud de patente internacional aún no publicada PCT/EP2008/059112.

45 Los catalizadores soportados pueden prepararse de la siguiente manera:

50 El fluoruro metálico amorfo por rayos X de alta superficie sobre un soporte, preferentemente con la excepción de MgF_2 como soporte, es novedoso y otro aspecto de la presente invención. Los catalizadores de ácidos de Lewis altamente soportados, cuya actividad catalítica para las reacciones de deshidrofluoración ensayadas son similares a las del catalizador a granel conocido (que no está relacionado con el contexto de la presente invención). En principio, el metal puede seleccionarse del 2º, 3º o 4º grupo o los subgrupos del sistema periódico de los elementos. Por supuesto, si se desea, el catalizador soportado puede comprender fluoruros metálicos amorfos mixtos. Los fluoruros metálicos amorfos preferidos son aquellos de Al, Cr, Fe, V, Ga y Mg. El fluoruro de aluminio amorfo es el fluoruro metálico preferido también para los catalizadores soportados. Preferentemente se selecciona un soporte que tiene una forma conformada adecuadamente, es química y térmicamente estable en las condiciones de la síntesis del catalizador y en las condiciones de reacción de uso del catalizador, es mecánicamente estable, no deteriora el rendimiento del catalizador, no interfiere con la reacción catalizada y posibilita el anclaje de $HS-AlF_3$. Puede usarse cualquier soporte que satisfaga estos requisitos. Por ejemplo, los óxidos, fluoruros y oxifluoruros de aluminio o de metales de transición son muy adecuados. Normalmente, estos están presentes en forma cristalina. También puede aplicarse carbono activado; en una realización preferida, se usa óxido de aluminio o fluoruro de aluminio como soporte. En una realización más preferida se usa óxido de aluminio, y en una realización aún más preferida se usan $\gamma-Al_2O_3$ como soporte. En este caso, el fluoruro metálico soportado es fluoruro metálico de alta superficie sobre $\gamma-Al_2O_3$.

65 Muy preferentemente, el catalizador de fluoruro metálico amorfo soportado es $HS-AlF_3$ sobre un soporte, por ejemplo $HS-AlF_3$ sobre $\gamma-Al_2O_3$. Si se desea, el fluoruro de aluminio puede doparse con uno o más fluoruros metálicos distintos, por ejemplo los fluoruros de cinc, estaño, cobre, hierro, cromo, vanadio o magnesio. Tales catalizadores

soportados dopados pueden prepararse añadiendo compuestos metálicos hidrolizables, por ejemplo alcóxidos metálicos, al compuesto de aluminio hidrolizable.

Preferentemente, la cantidad total de AlF_3 amorfo revestido en el catalizador soportado es igual a o mayor del 3 % en peso, más preferentemente igual a o mayor del 4 % en peso. Preferentemente, el contenido de fluoruro de aluminio en el catalizador soportado es igual a o menos del 30 % en peso, más preferentemente igual a o menor del 20 % en peso. En algunas aplicaciones, el contenido puede ser igual a o menor del 10 % en peso. Un intervalo con buenos resultados, por ejemplo en las reacciones de deshidrofluoración, es entre el 4 y el 20 % en peso. Un intervalo del 4 al 8 % en peso también da buenos resultados.

10 A continuación, se describirá la preparación de fluoruros metálicos amorfos, especialmente fluoruro de aluminio amorfo (HS-AlF_3) soportado sobre un portador. Los términos "portador" y "soporte" son intercambiables en el marco de la presente invención.

15 La síntesis de fluoruro de aluminio de alta área superficial (HS-AlF_3), revestimiento, así como revestimientos de otros fluoruros metálicos de alta área superficial, puede realizarse análogamente como se describe en los documentos US 2006/0052649 o EP 1440939 A1 (método para la preparación de fluoruros metálicos amorfos) y el documento EP 1666411 A1 (método para la preparación de fluoruros de óxido metálico amorfos por rayos X o débilmente cristalinos y nuevos usos de los mismos). Se prefiere un revestimiento de fluoruro metálico amorfo como se describe en el documento EP 1440939 A1. En una realización preferida, el fluoruro metálico de alta superficie amorfo consiste esencialmente en fluoruro de aluminio. El término "esencialmente" denota preferentemente que el contenido de los otros fluoruros metálicos amorfos en el revestimiento es igual a o menor del 3 % en peso, aún más preferentemente igual a o menor del 2 % en peso.

25 La síntesis del fluoruro metálico de alta área superficial soportado sobre un soporte, preferentemente fluoruro de aluminio sobre un soporte ($\text{HS-AlF}_3/\text{soporte}$), sigue básicamente la ruta de síntesis esbozada para HS-AlF_3 en el documento EP 1440939 A1 y se extiende por encima mediante una etapa de anclaje a un soporte adecuado en una fase apropiada de la síntesis de HS-AlF_3 .

30 Se sabe a partir del documento EP 1666411 A1 que la acidez de Lewis del fluoruro de aluminio de alta área superficial amorfo se reduce tras la sustitución parcial del fluoruro por óxido, en consecuencia, si quiere evitarse la formación del fluoruro de óxido, la reducción de agua adsorbida y/o grupos OH inherentes del soporte por pretratamiento térmico preserva la acidez de Lewis, es decir, el rendimiento catalítico del HS-AlF_3 anclado, es decir, del catalizador final. Por lo tanto, el soporte, por ejemplo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, preferentemente se calienta antes del procedimiento de revestimiento. El calentamiento se realiza preferentemente durante igual a o menos de 48 horas, preferentemente igual a o menos de 12 horas, ventajosamente a temperaturas que no dan como resultado una transformación indeseada del soporte. Por ejemplo, se evita transformar $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (que puede determinarse por difracción de rayos X de polvo). Por ejemplo, puede calentarse $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a temperaturas entre 400 °C y 900 °C. Preferentemente, se calienta a una temperatura igual a o mayor de 600 °C. Preferentemente, se calienta a una temperatura igual a o menor de 900 °C en aire y posteriormente se enfría a temperatura ambiente con exclusión de humedad.

De acuerdo con este aspecto de la presente invención, el fluoruro metálico de alta área superficial amorfo se prepara por un método que comprende las etapas de

45 a) proporcionar un precursor revestido sobre un soporte, comprendiendo el precursor una estructura que tiene una fórmula de $\text{M}^{x+}\text{F}_{(x-\delta)-y}\text{B}_y\text{L}_d$; y
b) hacer reaccionar el precursor con un agente de fluoración generando el fluoruro metálico amorfo que tiene la fórmula de $\text{M}^{x+}_{\text{F}(x-\delta)}$ sobre un soporte;

50 en la que M es aluminio; B es un grupo de unión coordinativa; x en el caso del aluminio es 3; y es un número entero entre 1 y 3; δ es de 0 a 0,1; y $x - \delta > y$.

B es preferentemente un grupo alcóxido, enolato o ácido carboxílico, más preferentemente un alcóxido de la fórmula $-\text{Q}-\text{C}_c\text{H}_{2c+1}$ en la que c es cualquier número entero de 1 a 6; L es un disolvente, preferentemente cualquier disolvente orgánico anhidro seleccionado del grupo que comprende alcoholes, éteres, cetonas, alcanos aromáticos; y d es ≤ 1 . En una realización, d es 0.

60 La preparación del precursor soportado preferentemente se realiza en un disolvente exento de agua, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en alcoholes, éteres, cetonas, alcanos, éter de petróleo, ácido fórmico, ácido acético o ácido propiónico. Se prefieren los alcoholes de fórmula $\text{C}_c\text{H}_{2c+1}\text{OH}$ con $c = 1$ a 6, especialmente 1 a 3.

65 El precursor puede obtenerse haciendo reaccionar M^{x+}B_x , en la que B es preferentemente un alcóxido, si el metal M es aluminio, B es más preferentemente propóxido, disuelto o suspendido en un disolvente orgánico L, con HF anhidro, preferentemente disuelto en un disolvente orgánico L', pudiendo ser L' cualquiera de los disolventes L y también L' puede ser igual a L. Esto es una reacción de tipo sol-gel.

El método para aplicar un revestimiento del precursor sobre el soporte se explicará ahora con detalle para la realización preferida del fluoruro de aluminio amorfo como catalizador soportado.

El procedimiento de revestimiento puede realizarse de una manera principalmente conocida para preparar revestimientos catalíticos sobre soportes catalíticos. Se prefieren dos alternativas específicas. Ambas alternativas comprenden una etapa a) o - relacionado con la segunda alternativa - b) en la que se forma un soporte revestido con el precursor $M^{x+}F_{(x-g)-y}B_yL_d$ o $M^{x+}F_{(x-5)-y}B_y$, y una etapa c) en la que tiene lugar la activación.

Alternativa a): de acuerdo con la primera alternativa preferida, el soporte se impregna con el compuesto de aluminio $M^{x+}B_x$; M, B, x e y tienen los significados dados anteriormente. Después de la impregnación, la reacción sol-gel con HF, preferentemente aplicado en un disolvente, se realiza para obtener el precursor.

En detalle, el soporte, preferentemente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pretratado preferentemente de forma térmica se da, preferentemente con agitación, a una solución de un compuesto de aluminio orgánico adecuado, preferentemente un alcóxido de aluminio, más preferentemente isopropóxido o metóxido de aluminio, en un disolvente orgánico anhidro, preferentemente un alcohol. Si se va a producir un catalizador soportado dopado, se añade un compuesto metálico orgánico adecuado del metal o metales respectivos. El contacto entre el soporte y el compuesto de aluminio, preferentemente con agitación, continúa durante un tiempo suficiente para conseguir el grado de impregnación deseado. Por ejemplo, después de la adición del compuesto de aluminio, el contacto puede continuarse durante igual a o más de 10 minutos, preferentemente durante igual a o más de 20 minutos. El contacto puede extenderse, si se desea, a un tiempo muy largo, por ejemplo más de 6 horas. Se supone que cuanto más largo sea el contacto, más profundo penetrará el compuesto de aluminio o precursor en el soporte. Preferentemente, el contacto entre el soporte y el compuesto de aluminio es igual a o menor de 6 horas, o más preferentemente igual a o menor de 2 horas. A menudo, son muy adecuados de 20 minutos a 45 minutos.

Después, se hace reaccionar $M^{x+}B_x$, (en este caso M es Al) con HF para transformarlo en el precursor. Una solución del fluoruro de hidrógeno anhidro en un disolvente orgánico, preferentemente en un alcohol C1 a C3 o en éter dietílico se añade preferentemente con agitación continuada al sistema de soporte y compuesto de aluminio $M^{x+}B_x$ (M = Al). La cantidad de HF se selecciona de manera que la relación molar de HF:Al sea preferentemente igual a o mayor de 2. Preferentemente es igual a o menor de 4. Muy preferentemente, la relación molar de HF:Al es de $3 \pm 0,1$. Más preferentemente la relación molar es de 3. Preferentemente la cantidad total del material de partida del compuesto de aluminio (que se convierte en la fase HS- AlF_3) en el sistema se ajusta para que corresponda a un contenido de AlF_3 del catalizador final de igual a o mayor del 3 % en peso, más preferentemente igual a o mayor del 4 % en peso. Preferentemente, el contenido del fluoruro de aluminio en el catalizador soportado es igual a o menor del 30 % en peso, más preferentemente igual a o menor del 20 % en peso, en ocasiones incluso igual a o menor del 10 % en peso. A menudo, la cantidad se ajusta de manera que el contenido de la fase HS- AlF_3 en el catalizador soportado es entre un intervalo altamente preferido es entre el 4 y el 20 % en peso. A menudo, se produce un catalizador soportado con 4 a 8 % en peso de HS- AlF_3 .

Alternativa b); de acuerdo con la segunda alternativa preferida, el compuesto metálico orgánico, preferentemente el compuesto de aluminio, preferentemente en forma de una solución, se hace reaccionar en primer lugar en la reacción de tipo sol-gel con la cantidad apropiada en solución de HF, preferentemente con agitación, seguido de adición del soporte respectivo, con lo que los materiales usados y sus cantidades relativas son como se ha descrito anteriormente, especialmente en vista de la alternativa a).

Después de que haya tenido lugar la reacción del compuesto de aluminio y HF para formar el precursor, ya sea después de la impregnación del portador de acuerdo con la primera alternativa, o antes del contacto con el portador de acuerdo con la segunda alternativa, el disolvente o disolventes en exceso se retiran. Preferentemente, esto se realiza de una manera suave, preferentemente al vacío. La retirada ventajosamente está soportada por calentamiento o templado. Preferentemente, la temperatura es igual a o mayor de 25 °C, más preferentemente es igual a o mayor de 30 °C. Preferentemente, la temperatura es igual a o menor de ≤ 200 °C, más preferentemente es igual a o menor de 150 °C. Un intervalo preferido es de 40 a 90 °C. Ambos procedimientos a) o b) y la posterior retirada de disolvente proporcionan un precursor soportado que, si se usa $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte, puede describirse mejor mediante la fórmula de $M^{x+}F_{(x-5)-y}B_yL_d/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o, de acuerdo con otra realización del documento EP 1440939, es $M^{x+}F_{(x-5)-y}B_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con M, F, x, y, δ , B, L y d como se ha dado anteriormente.

El precursor ya tiene actividad catalítica. La actividad catalítica puede potenciarse en gran medida si el precursor se activa mediante la fluoración posterior con un agente de fluoración gaseoso a temperatura elevada, por ejemplo con uno o más hidroclorofluorocarbonos o hidrofurocarbonos especialmente con 1 o 2 átomos de carbono, o con HF. El agente de fluoración preferentemente se mezcla con un gas inerte tal como nitrógeno o argón, pudiendo usarse del 10 hasta el 95 % en volumen de gas inerte. De una manera preferida, la activación se realiza aplicando

A1) CHClF_2 o CH_2F_2 o CHF_3 o CH_3F , o

A2) HF gaseoso; seguido opcionalmente de

B) lavado con gas inerte, preferentemente nitrógeno o un gas noble, por ejemplo, argón,

proporcionando un catalizador de HS-AlF₃ soportado con alta actividad de ácido de Lewis, preferentemente sobre γ-Al₂O₃ de la fórmula AlF_{3-δ}/γ-Al₂O₃.

En la etapa A1), el CHClF₂ es el agente de fluoración preferido. Puede aplicarse mezclado preferentemente con hasta un 95 % (v/v) de un gas inerte tal como nitrógeno o un gas noble, preferentemente argón; el contenido del gas inerte es preferentemente igual a o mayor del 75 % (v/v); es preferentemente igual a o menor del 90 % (v/v). Especialmente preferentemente, el contenido de gas inerte es de 83 ± 2 % (v/v). La temperatura en la etapa A1) preferentemente es igual a o mayor de 250 °C, más preferentemente igual a o mayor de 300 °C. Preferentemente, la temperatura es igual a o menor de 400 °C. El intervalo de 340 °C a 360 °C es muy preferido.

En la etapa alternativa A2) en la que se usa HF como agente de fluoración, la temperatura durante el tratamiento preferentemente es igual a o menor de 200 °C; preferentemente, es igual a o mayor de 90 °C. Un intervalo de temperatura de 75 °C a 150 °C es muy preferido, aún más un intervalo de 110 °C a 130 °C. El HF preferentemente se diluye con igual a o más del 80 % (v/v) de un gas inerte, por ejemplo nitrógeno o un gas noble, preferentemente argón. Preferentemente, el contenido de gas inerte es igual a o menor del 97,5 % (v/v). Un contenido especialmente preferido de gas inerte está en el intervalo de 95 ± 2 % (v/v) de gas inerte.

En la etapa B), el lavado se realiza opcionalmente para retirar los volátiles del catalizador. Se prefiere realizar una etapa de lavado. El lavado puede detenerse cuando se ha conseguido el grado de purificación deseado. Puede realizarse durante un tiempo prolongado, por ejemplo hasta diez horas o más. Preferentemente, el lavado se realiza durante igual a o menos de 6 horas. Preferentemente, se realiza durante igual a o más de 1 hora. La temperatura durante el lavado es preferentemente igual a o mayor de 200 °C. Preferentemente, es igual a o menor de 300 °C. Un intervalo de temperatura entre 240 °C y 260 °C es muy adecuado. Esto es especialmente ventajoso si la activación se realizó usando HF.

Los oxifluoruros sobre un soporte pueden prepararse como se describe en el documento WO 2006/058794. El proceso incluye una etapa de convertir el precursor en un óxido/hidroxifluoruro amorfo por rayos X. Esta conversión puede realizarse mediante hidrólisis o por tratamiento térmico del precursor si este contiene un enlace metal-oxígeno.

Debe observarse que la fabricación de los catalizadores soportados de acuerdo con la presente invención como se describe en este documento también es aplicable a otros fluoruros metálicos y especialmente a mezclas de diferentes fluoruros metálicos que dan como resultado sistemas dopados.

El catalizador soportado puede prepararse en forma de un polvo, en forma de gránulos, perlas, extruidos y otros cuerpos conformados. Las perlas con un diámetro en el intervalo de por ejemplo 1 a 10 mm son muy adecuadas para el proceso de deshidrofluoración.

Los términos "hidroclorofluoroalcanos" e "hidroclorofluoroalquenos" denotan compuestos que consisten en cloro, flúor, hidrógeno y carbono; los hidroclorofluoroalcanos contienen al menos un átomo de cloro y al menos dos átomos de flúor, los hidroclorofluoroalquenos contienen al menos un átomo de cloro y al menos un átomo de flúor. El término "hidrofluoroalquenos" incluye compuestos que tienen uno, dos o más dobles enlaces C-C. Los hidroclorofluoroalcanos y los hidroclorofluoroalquenos pueden ser lineales o ramificados.

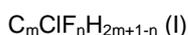
Los hidroclorofluoroalcanos e hidroclorofluoroalquenos tienen al menos 2 átomos de carbono. Preferentemente, tienen al menos 3 átomos de carbono.

Los hidroclorofluoroalquenos e hidroclorofluoroalcanos preferidos tienen igual a o menos de 10 átomos de carbono. Muy preferentemente, tienen igual a 8 o menos de 8 átomos de carbono. Especialmente preferentemente, tienen igual a o menos de 6 átomos de carbono. Muy preferentemente, tienen de 3 a 6 átomos de carbono.

Los hidroclorofluoroalquenos e hidroclorofluoroalcanos preferidos tienen de 1 a 4 átomos de cloro. Muy preferentemente, tienen de 1 a 3 átomos de cloro, más preferentemente 1 o 2 átomos de cloro. Es especialmente preferido 1 átomo de cloro.

Los hidroclorofluoroalcanos preferidos tienen al menos 2 átomos de flúor. Muy preferentemente, tienen al menos 3 átomos de flúor. Los hidroclorofluoroalquenos preferidos tienen al menos 1 átomo de flúor, muy preferentemente, tienen al menos 2 átomos de flúor.

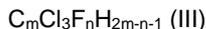
Los hidroclorofluoroalcanos especialmente preferidos son aquellos de fórmula general (I)



en la que m es de 3 a 6 y n es de (m-1) a (2m-1), o de fórmula (II)



en la que m es de 3 a 6, n es de (m-1) a (2m-2), o de fórmula (III)



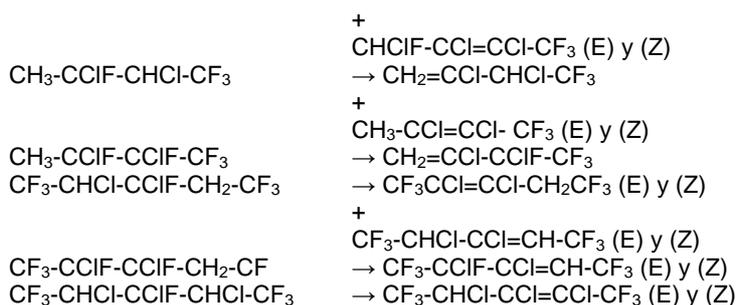
- 5 en la que m es de 3 a 6, n es de (m-1) a (2m-3), con la condición de que la suma de los átomos de cloro, átomos de flúor y átomos de hidrógeno en los compuestos de las fórmulas (I), (II) y (III) sea $2m+2$.

10 Los alquenos que se pueden preparar a partir de los compuestos de fórmulas (I), (II) y (III) tienen al menos un átomo de cada uno de hidrógeno y flúor (queda claro que el número de átomos de hidrógeno y átomos de flúor escindidos debe ser el mismo) menos que el material de partida de alcano correspondiente. Dependiendo de la longitud de la cadena y de la naturaleza de la molécula, pueden escindirse 2 o más átomos de cada uno de hidrógeno y flúor.

15 Los hidroclorofluoropropanos, hidroclorofluorobutanos e hidroclorofluoropentanos son un material de partida especialmente preferido. Es un material de partida aún más preferido los clorofluoropropanos que están solo sustituidos con cloro y/o flúor en el átomo C1 y C3, y los hidroclorofluorobutanos que solo están sustituidos con cloro y/o flúor en el átomo C1 y C3, mientras que el C2 en el caso de los butanos, el átomo C2 y C4 solo están sustituidos con hidrógeno.

20 Se conocen compuestos de partida de hidroclorofluoroalcanos. Pueden prepararse por fluoración incompleta de los hidrocloroalcanos respectivos. Por ejemplo, pueden ser productos secundarios en las reacciones de fluoración. El 3-cloro-1,1,1,3-tetrafluorobutano puede ser un producto secundario en un proceso para la fabricación de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano a partir del compuesto de pentaclorobutano respectivo. Este compuesto y otros clorofluorobutanos se mencionan, por ejemplo, en los documentos US 5.739.406 y US 7.074.434. Los compuestos de partida también pueden prepararse mediante intercambio cloro-flúor en hidroclorofluoroalcanos que tienen al menos un átomo de cloro más y al menos un átomo de flúor menos que el producto de reacción deseado. Pueden prepararse también por adición de HCl a los hidrofluoroalquenos o hidroclorofluoroalquenos respectivos. En general, la síntesis de los compuestos de partida se conoce bien en la técnica. Los compuestos de partida y productos de
 25 reacción preferidos son los siguientes:





Si se desea, la reacción de deshidrofluoración puede realizarse en la fase líquida a una presión y a una temperatura donde el material de partida está presente en la fase líquida. La reacción de deshidrofluoración se realiza preferentemente en la fase gas. En este caso también, la temperatura y presión se seleccionan de manera que el material de partida y los productos de reacción están presentes en la fase gas durante el contacto con el catalizador.

La deshidrofluoración se realiza en condiciones que permiten una reacción selectiva a una velocidad de reacción razonable. Una reacción en fase gas que es, como se ha mencionado, el tipo preferido, se realiza a una presión igual a o mayor de 0,5 bar (abs.). Preferentemente, se realiza a una presión igual a o menor de 10 bar (abs.). Se prefiere realizar la deshidrofluoración a una presión igual a o menor de 2 bar (abs.). Se prefiere especialmente realizar la reacción a una presión igual a o menor de 1,5 bar (abs.), especialmente a la presión ambiente (aproximadamente 1 bar). La deshidrofluoración ocurre a menudo casi a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C). La temperatura de reacción es preferentemente igual a o mayor de 50 °C. Preferentemente, es igual a o menor de 500 °C. Más preferentemente, la temperatura de reacción durante la hidrofluoración es igual a o menor de 350 °C. Aún más preferentemente, es igual a o menor de 300 °C. La reacción puede realizarse por ejemplo a una temperatura de 100 a 250 °C con buen rendimiento.

La mezcla de reacción obtenida puede separarse de una manera conocida. A menudo la mezcla de reacción puede contener un material de partida no reaccionado, HF, el hidroc fluoruroalcano deseado y, en ocasiones, productos resultantes de las reacciones secundarias. Por ejemplo, la mezcla de reacción puede lavarse con agua para retirar los componentes ácidos, por ejemplo HF o HCl. Como alternativa, el HF puede retirarse haciendo pasar la mezcla de reacción sobre adsorbentes para HF, por ejemplo KF o NaF. Los constituyentes que no se retiran, principalmente compuestos orgánicos, pueden destilarse, si se desea a presión elevada.

Los compuestos obtenidos mediante el proceso son útiles como monómeros para la preparación de clorofluoropolímeros. Pueden usarse también como intermedios en la síntesis química. Por ejemplo pueden hidrogenarse para obtener clorofluoroalcanos saturados. Los compuestos obtenidos en el proceso de la invención también son adecuados por sí mismos por ejemplo como disolvente o refrigerante o como parte de los mismos.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a nuevos hidroc fluoruroalquenos. Estos se seleccionan del grupo que consiste en compuestos seleccionados del grupo que consiste en: CF₃-CCI=CH-CCIFCH₃ (E) y (Z); CF₃-CCI=CH-CHCIF (E) y (Z); CF₃-CCIF-CH=CHCl (E) y (Z); CF₃-CCI=CH-CCIF-CF₃ (E) y (Z); CF₃-CCI=CH-CCIF-CH₂-CF₃; CF₃-CCIF-CH=CCI-CH₂-CF₃; CF₃-CCIF-CH₂-CCI=CH-CF₃; CHCl=CCI-CH₂-CF₃ (E) y (Z); CH₂Cl-CCI-CH-CF₃ (E) y (Z); CCIF=CCI-CH₂-CF₃ (E) y (Z); CH₂Cl-CCI=CH-CF₃ (E) y (Z); CHCl=CCI-CHCl-CF₃ (E) y (Z); CH₂Cl-CCI=CCI-CF₃ (E) y (Z); CCIF=CCI-CCIF-CF₃ (E) y (Z); CCIF=CCI-CHCl-CF₃ (E) y (Z); CHCIF-CCI=CCI-CF₃ (E) y (Z); CClF=CCI-CCIF-CF₃ (E) y (Z); CH₂=CCI-CHCl-CF₃; CH₃-CCI=CCI-CF₃ (E) y (Z); CH₂=CCI-CCIF-CF₃; CF₃-CCI=CCI-CH₂-CF₃ (E) y (Z); CF₃-CCIF-CCI=CH-CF₃ (E) y (Z); CF₃-CHCl-CCI=CCI-CF₃ (E) y (Z).

La ventaja del proceso de la presente invención es que puede realizarse a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo iguales a o menores de 350 °C o incluso 300 °C. Incluso la deshidrofluoración a 100 a 250 °C es satisfactoria.

La invención se explicará ahora adicionalmente en los siguientes ejemplos sin ninguna intención de limitación.

45 Ejemplos

Ejemplo 1: fabricación de HS-AIF₃ soportado sobre γ-Al₂O₃

1.1: fabricación del precursor de HS-AIF₃ soportado sobre γ-Al₂O₃

En primer lugar, se calcinó γ-Al₂O₃ (10 g, gránulos de 3 mm de diámetro), a 900 °C en aire durante 12 horas, con lo que de acuerdo con el análisis de difracción de rayos X no hay conversión detectable a α-Al₂O₃, se añadió a una solución agitada de triisopropóxido de aluminio (Al(OⁱPr)₃) (1,2 g) en isopropanol exento de agua (15 ml). La agitación continuó durante aproximadamente 0,5 horas, después se añadieron 18 mmol de fluoruro de hidrógeno disuelto en isopropanol exento de agua (6 ml) y se agitó durante aproximadamente otras 1,5 horas. La mezcla

después se puso en un evaporador rotatorio y el disolvente se retiró a 70 °C al vacío produciendo aproximadamente 11 g del precursor de HS-AlF₃ soportado sobre γ-Al₂O₃.

1.2: fabricación de HS-AlF₃ soportado sobre γ-Al₂O₃ (HS-AlF₃/γ-Al₂O₃)

El precursor soportado preparado de acuerdo con el ejemplo 1.1 (aproximadamente 2 g) se cargó en un reactor tubular de acero inoxidable vertical sobre un lecho corto de lana de plata. Una mezcla de CHClF₂ (4 ml/min) y N₂ (20 ml/min) se hizo pasar a través de la muestra y la temperatura del reactor se aumentó lentamente hasta 250 °C. Después de unas 6 horas, el reactor se enfrió de nuevo y se extrajeron aproximadamente 1,9 g de catalizador, correspondiente a un 4,9 % de HS-AlF₃ cargado sobre el Al₂O₃, con exclusión de humedad.

Ejemplo 2: HS-AlF₃ másico

El AlF₃ de alta superficie másico se preparó como se describe en el documento EP-A-1 440 939.

Ejemplo 3: fabricación de clorotrifluorobuteno

Aparato: se cargaron 25 g del AlF₃ de alta superficie soportado sobre un portador, producido como se describe en el Ejemplo 1, en un reactor tubular de acero inoxidable vertical sobre un lecho corto de lana de plata. Una mezcla de 3-cloro-1,1,1,3-tetrafluorobutano y nitrógeno se hizo pasar a presión ambiente y a una temperatura de 200 °C sobre el catalizador. La conversión de 3-cloro-1,1,1,3-tetrafluorobutano fue del 90 %.

La mezcla de reacción se hizo pasar a través de una torre que contenía NaF para retirar el HF. La mezcla de gas resultante se analizó después por cromatografía de gases.

El análisis GC reveló los siguientes tres productos deshidrofluorados:

Compuesto	Contenido relativo en la mezcla de reacción
CF ₃ -CH=CCl-CH ₃ (E)	1
CF ₃ -CH=CCl-CH ₃ (Z)	1
CF ₃ -CH ₂ -CCl=CH ₂	2

Los compuestos pueden separarse, por ejemplo por destilación. Son útiles, por ejemplo como intermedios en la síntesis química. Por ejemplo, puede añadirse flúor para producir un clorofluorobutano que tiene un átomo de flúor más que el alcano que se ha usado como material de partida para producir los hidroclorofluoroalquenos.

Ejemplo 4: fabricación de clorotrifluorobuteno usando un catalizador másico

El ejemplo 3 se repitió usando un catalizador de HS-AlF₃ másico. Se producen CF₃-CH=CCl-CH₃ (E), CF₃-CH=CCl-CH₃ (Z) y CF₃-CH₂-CCl=CH₂ en la misma proporción que en el ejemplo 3.

Ejemplo 5: fabricación de clorotrifluoropropeno usando un catalizador soportado

Se repite el ejemplo 3. Se mezcla CF₃CH₂CHClF con nitrógeno a una proporción en volumen de 1:4 y se hace pasar sobre un catalizador soportado preparado como se ha descrito en el ejemplo 1. El CF₃CH=CHCl se produce en forma de ambos isómeros, el isómero (E) y el isómero (Z). Estos compuestos son útiles como agentes de soplado como se describe en el documento WO 2008/121783.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de hidroclorofluoroalquenos a partir de hidroclorofluoroalcanos poniendo en contacto dichos hidroclorofluoroalcanos con un fluoruro metálico de alta superficie amorfo por rayos X que tiene una superficie de 100 a 300 m²/g, en el que el fluoruro metálico es fluoruro de aluminio.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que el fluoruro metálico de alta superficie amorfo por rayos X está soportado sobre un portador.
3. El proceso de la reivindicación 1, en el que los hidroclorofluoroalquenos con 2 a 10 átomos de carbono se preparan a partir de los hidroclorofluoroalcanos correspondientes que tienen de 2 a 10 átomos de carbono.
4. El proceso de la reivindicación 3, en el que los hidroclorofluoroalquenos con 3 a 8 átomos de carbono se preparan a partir de los hidroclorofluoroalcanos correspondientes que tienen de 3 a 8 átomos de carbono.
5. El proceso de la reivindicación 4, en el que los hidroclorofluoroalquenos con 3 a 6 átomos de carbono se preparan a partir de los hidroclorofluoroalcanos correspondientes que tienen de 3 a 6 átomos de carbono.
6. El proceso de la reivindicación 1, en el que el hidroclorofluoroalcano está sustituido con 1 a 3 átomos de cloro y al menos 2 átomos de flúor.
7. El proceso de la reivindicación 1, en el que el hidroclorofluoroalcano tiene la fórmula general (I)
- $$C_mClF_nH_{2m+1-n} \quad (I)$$
- en la que m es de 3 a 6 y n es de (m-1) a (2m-1), o de fórmula (II)
- $$C_mCl_2F_nH_{2m-n} \quad (II)$$
- en la que m es de 3 a 6, n es de (m-1) a (2m-2), o de fórmula (III)
- $$C_mCl_3F_nH_{2m-n-1} \quad (III)$$
- en la que m es de 3 a 6, n es de (m-1) a (2m-3), con la condición de que la suma de átomos de cloro, átomos de flúor y átomos de hidrógeno en los compuestos de las fórmulas (I), (II) y (III) sea 2m+2.
8. El proceso de la reivindicación 1, en el que el hidroclorofluoroalcano se selecciona del grupo que consiste en CF₃CH₂CClFCH₃, CF₃-CClF-CH₂-CHClF, CF₃-CClF-CH₂-CClF-CH₃, CF₃-CClF-CH₂-CClF-CF₃, CF₃-CClF-CH₂-CClF-CH₂-CF₃, CF₃-CH₂-CClF-CH₃, CF₃-CH₂-CHClF, CF₃-CFCl-CH₃, CF₃-CHCl-CH₂F, CF₃-CH₂-CClF-CF₃, CF₃-CH₂-CClF-CH₂-CF₃, CH₂Cl-CClF-CH₂-CF₃, CHClF-CClF-CH₂-CF₃, CHClF-CClF-CClF-CF₃, CF₃-CClF-CH₂-CF₃, CH₂Cl-CClF-CHCl-CF₃, CClF-CHCl-CF₃, CF₃-CClF-CHCl-CF₃, CHClF-CClF-CClF-CF₃, CH₃-CClF-CH-CI-CF₃, CH₃-CClF-CClF-CF₃, F₃-CHCl-CClF-CH₂-CF₃, CF₃-CClF-CClF-CH₂-CF₃, CF₃-CHCl-CClF-CHCl-CF₃, CF₃-CClF-CClF-CHCl-CF₃, CF₃-CHCl-CClF-CClF-CF₃ y CF₃-CClF-CClF-CHCl-CF₃.
9. El proceso de la reivindicación 1, en el que se hace reaccionar CF₃CH₂CHClF para producir CF₃CH=CHCl, o en el que se hace reaccionar CF₃CH₂CClFCH₃ para formar CF₃CH₂CCl=CH₂ y/o CF₃CH=CClCH₃.
10. El proceso de la reivindicación 1, en el que la reacción se realiza en la fase gaseosa a una presión igual a o mayor de 0,5 bar (abs.) e igual a o menor de 2 bar (abs.).
11. El proceso de la reivindicación 1, en el que la reacción se realiza a una temperatura igual a o mayor de 20 °C, e igual a o menor de 500 °C.
12. El proceso de la reivindicación 12, en el que la reacción se realiza a una temperatura igual a o mayor de 50 °C.
13. El proceso de la reivindicación 1, 12 o 13, en el que la reacción se realiza a una temperatura igual a o menor de 350 °C.
14. Compuestos seleccionados del grupo que consiste en:

CF₃-CCl=CH-CClFCH₃ (E) y (Z); CF₃-CCl=CH-CHClF (E) y (Z); CF₃-CClF-CH=CHCl (E) y (Z); CF₃-CCl=CH-CClF-CF₃ (E) y (Z); CF₃-CCl=CH-CClF-CH₂-CF₃; CF₃-CClF-CH=CCl-CH₂-CF₃; CF₃-CClF-CH₂-CCl=CH-CF₃; CHCl=CCl-CH₂-CF₃ (E) y (Z); CH₂Cl-CCl=CH-CF₃ (E) y (Z); CClF=CCl-CH₂-CF₃ (E) y (Z); CH₂Cl-CCl=CH-CF₃ (E) y (Z); CHCl=CCl-CHCl-CF₃ (E) y (Z); CH₂Cl-CCl=CCl-CF₃ (E) y (Z); CClF=CCl-CClF-CF₃ (E) y (Z); CClF=CCl-CHCl-CF₃ (E) y (Z); CHClF-CCl=CCl-CF₃ (E) y (Z); CClF=CCl-CClF-CF₃ (E) y (Z); CH₂=CCl-CHCl-CF₃; CH₃-CCl=CCl-CF₃ (E) y (Z);

ES 2 568 795 T3

(Z); $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CClF}-\text{CF}_3$; $\text{CF}_3-\text{CCl}=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ (E) y (Z); $\text{CF}_3-\text{CClF}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CF}_3$ (E) y (Z); $\text{CF}_3-\text{CHCl}-\text{CCl}=\text{CCl}-\text{CF}_3$ (E) y (Z).