



20 JUL. 1978

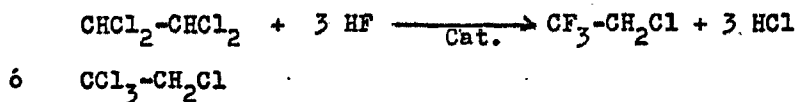
Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

10 ES	11	NUMERO	465954	10 A1
21	22	FECHA DE PRESENTACION	13 ENERO 1978	

**PATENTE DE INVENCION**

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
P 27 01 310.1	14 de Enero de 1977	República Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COFC	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE 1,1,1-TRIFLUOR-2-CLOROETANO		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk República Federal Alemana		
72 INVENTOR (ES)		
Karl-Heinz Mitschke Hans Niederprüm		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO		

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano por reacción de tetracloroetano con ácido fluorhídrico anhidro en fase líquida, bajo presión, en presencia de cantidades catalíticas de un catalizador de fluoración, en si conocido, según la siguiente fórmula de reacción en bruto general:



El 1,1,1-trifluor-2-cloroetano es, debido a sus propiedades (por ejemplo, incombustibilidad, punto de ebullición bajo) un producto de amplia aplicación. Así ya ha sido propuesto como componente en envases aerosol (véase, por ejemplo, patente US 3 583 921, patente UD 3 665 865, publicación alemana DAS 1 542 076), como aditivo a medios gaseosos, aliviadores del dolor (véase, por ejemplo, patente US 3 325 352) o también como componente de agentes para limpiar el pelo (vease, por ejemplo, patente francesa 2 152 371).

Tiene, además, un interés especial el 1,1,1-trifluor-2-cloroetano como un posible producto de sustitución para los fluor-clorometanos perhalogenados.

Para la obtención de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano ya se han propuesto distintos procedimientos que, sin embargo, van ligados con considerables desventajas. Por ejemplo se forma junto con una serie de otros productos en la cloración de 1,1,1-trifluoretano, en la reacción de fluoruros de antimonio sobre  $\text{CF}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$  a 140 - 150°C/45 bar, en la reacción de 1,1,1,2-tetracloroetano con HF y HgO a 85 - 95°C (junto con  $\text{CF}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$ ), en la actuación de HF sobre  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  en presencia de  $\text{BF}_3$  a 25°C, así como, finalmente, en la reacción de tricloroetileno con HF en presencia de  $\text{SbCl}_5$  a 17P - 190°C (véase Beilsteins Handbuch der Organ.Chemie, System Nr. 8, págs. 139 - 140

E III 1). Todos estos procedimientos, sin embargo, no son adecuados para una fabricación en escala industrial ya que, o bien el procedimiento es muy complicado, o bien las sustancias de partida no están disponibles en cantidades correspondientes.

5 También se ha propuesto reaccionar tetracloroetano sim. con HF. La fluoración de fases líquidas con HF en presencia de grandes cantidades de  $\text{SbCl}_5$  conduce según W. B. Walley, J. Soc. chem. Ind. 66, 430 (1947) a  $120 - 125^\circ\text{C}$  sin embargo a los compuestos mono- y difluor correspondientes. No se aprecian productos más altamente  
10 fluorados.

En la fase gaseosa reacciona el tetracloroetano sim. con HF a través de catalizadores de óxido de aluminio activados con haluros de Cr ó Co a  $200 - 400^\circ\text{C}$  al  $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$ , véase patente belga 613 582. La formación de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano se explica aquí  
15 por el hecho de que los catalizadores empleados no solo actúan en forma fluorante, sino también deshidroclorantes, por lo que de  $\text{CHCl}_2\text{-CHCl}_2$  primeramente se forma tricloroetilen que entonces, en forma conocida a través de la adición escalonada de HF en el sentido de Markownikow y disociación de HCl de los productos intermedios que se for-  
20 man, da finalmente  $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$ , véase A. Scipione y G. Gambaretto, Atti dell'Instituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti, 1962 - 63, tomo CXXI, págs. 59 - 81, así como publicación alemana DAS 1 246 703. Este procedimiento tiene sin embargo considerables desventajas ya que, contrario a la serie metano, en la serie etano la fluoración en la fase  
25 gaseosa es inferior a la fluoración en fase líquida, ya que se presentan fuertes descomposiciones bajo separación de carbono (inactivación del contacto) y formación de productos secundarios. En especial se forman fluorcloroetilenos, que son de difícil separación, y que como compuestos insaturados no tienen gran estabilidad, por ejemplo, los  
30 compuestos  $\text{CFCl=CHCl}$  y  $\text{CF}_2=\text{CHCl}$ . La polimerización de estas olefinas

a productos resinosos - asimismo favorecida por el catalizador a emplear - y su sedimentación sobre el contacto conduce rápidamente a una desactivación del catalizador (A. Scipione et al. loc. cit.)

Por la patente US 2 885 427 es conocido que en la fluoración en fase gaseosa de tricloroetileno con HF a través de un catalizador básico de fluoruro de cromo se forman solo mezclas de compuestos, entre otras también  $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$ . La fluoración en fase líquida de tricloroetileno a 1,1,1-trifluor-2-cloroetano resulta, por otra parte, antieconómica ya que la velocidad de reacción y los rendimientos son bajos y se presentan productos secundarios indeseados (véase por ejemplo, publicación alemana DAS 1 246 703). Por esta razón ya se ha propuesto efectuar la reacción a temperaturas medias ( $80 - 90^\circ\text{C}$ ) en presencia de cantidades molares de catalizador de cloruro de fluoruro de antimonio, referido al tricloroetileno. Independientemente de que se han de emplear grandes cantidades de un catalizador caro se forma aquí  $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$  solo en un rendimiento del 61 %, referido al tricloroetileno reaccionado, o bien de un 41 %, referido al ácido fluorhídrico consumido (véase publicación alemana DAS 1 104 496).

Finalmente, también se conoce el fluorar tetracloroetano sim. con trifluoruro de antimonio como agente de fluoración a temperatura mas elevada ( $140^\circ\text{C}$ ). Aquí se forman los compuestos  $\text{CHFCl-CHCl}_2$  y  $\text{CHF}_2\text{-CHCl}_2$ . Al agregar  $\text{SbF}_3\text{Cl}_2$  y emplear una temperatura alta se forma finalmente en cantidad reducida  $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$  junto con productos de descomposición (véase Houben-Weyl, Methoden der Organ. Chemie, tomo 5/3, 1962, pág. 185, así como A. L. Henne et al. J. Am. Chem. Soc. 58, 887 (1936)). Este procedimiento no se puede realizar industrialmente por razones económicas.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano por fluoración de tetracloroetano, que se caracteriza porque tetracloroetano se hace

reaccionar con hidrógeno fluorado prácticamente anhidro en presencia de cantidades catalíticas de un catalizador de fluoración en si conocido a temperatura mas elevada y presión mas elevada.

5 Sorprendentemente se ha descubierto que se obtienen  
altos rendimientos en 1,1,1-trifluor-2-cloroetano, con solo pocos  
otros productos, si el tetracloroetano se hace reaccionar con HF an-  
hidro a temperaturas mas elevadas y presión más elevada en presencia  
de cantidades catalíticas de un catalizador de fluoración en si cono-  
cido, por ejemplo, pentacloruro de antimonio. La reacción ha termina-  
do en pocas horas. Es de destacar que, contrario a la fluoración aná-  
loga de tricloroetileno, no se presentan reacciones de descomposición  
10 apreciables; el catalizador de antimonio empleado no se consume, sino  
que solo lentamente se desactiva según la humedad arrastrada con el  
HF empleado o bien por la disociación de  $\text{Cl}_2$ . Una regeneración se pue-  
de realizar en la forma usual mediante adición de cloro (en forma con-  
tínua o discontinua).  
15

El procedimiento de la presente invención se realiza calentando los productos de partida, el tetracloroetano, HF y catali-  
zador, en un recipiente adecuado (autoclave). Después de alcanzarse  
20 la temperatura de reacción, que se encuentra entre unos  $90^\circ\text{C}$  y  $150^\circ\text{C}$ ,  
preferentemente entre  $120$  y  $140^\circ\text{C}$ , y la correspondiente presión (20 -  
40 bar, preferentemente 25 - 35 bar) se evacua el hidrógeno clorado  
que se ha formado. Después de 2 - 3 horas se puede enfriar el reci-  
piente y aislar el producto en forma conocida.

25 En una forma de ejecución especial (modo de trabajo  
discontinuo) del procedimiento de la presente invención se puede lle-  
var, después de reunir los tres componentes HF, tetracloroetano y ca-  
talizador, el autoclave con un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno o  
también HCl a una presión previa de por ejemplo 5 - 20 bar, preferen-  
30 temente unos 15 bar y entonces calentar. De esta manera se mantiene

el hidrógeno fluorado, fácilmente volátil, en íntimo contacto con la sustancia a fluorar, también durante la fase de calentamiento.

El rápido desarrollo de la reacción según la presente invención es contrario a lo indicado en la literatura, según la cual el intercambio de los átomos de cloro en un grupo  $-\text{CHCl}_2$  es de muy difícil logro, estabilizando adicionalmente la entrada de un átomo de fluor en un grupo metilo clorado el cloro en el átomo de carbono adyacente (Houben-Weyl, loc. cit., pág. 130). Hay que añadir, además, que el intercambio de los átomos de cloro en los derivados etano generalmente exige temperaturas más altas que en los derivados metano, donde ya sin embargo la triple sustitución Cl-/F (por ejemplo,  $\text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CHF}_3$  ó  $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CClF}_3$ ) precisa de condiciones muy enérgicas y, por lo tanto, en la mayoría de los casos se pasa a una fluoración en fases gaseosas, mientras en la reacción según la presente invención bajo condiciones relativamente benignas ya se forma en buenos rendimientos un grupo trifluormetilo.

Como sustancias de partida para el procedimiento de la presente invención son adecuados el tetracloroetano tanto simétrico como asimétrico. Tiene sin embargo preferencia el tetracloroetano simétrico que se obtiene en escala industrial. El tetracloroetano se puede emplear en esta calidad industrial no siendo necesario un tratamiento previo o purificación previa.

El hidrógeno fluorado se emplea asimismo en calidad industrial. Su contenido en agua no debiera sobrepasar, sin embargo, un 0,1 % en peso.

Como catalizador entran en consideración los catalizadores de fluoración en sí conocidos, tal y como se describen en Houben-Weyl, loc. cit. págs. 124 y s.

Especialmente adecuados para el procedimiento de la presente invención son  $\text{SbCl}_5$ , las mezclas de  $\text{SbCl}_3$  y cloro ó  $\text{SbF}_3$  y

y cloro y los productos de reacción de los compuestos mencionados con HF, que corresponden a la fórmula general  $SbX_nY_n$  ( $X = Cl, Y = F$ ). Con preferencia se emplea  $SbCl_5$ . La cantidad del catalizador empleado asciende aproximadamente a 0,01 hasta 0,5 moles por mol de tetracloro-  
5 etano, preferentemente a 0,05 - 0,1 moles.

La reacción se puede realizar tanto en forma discontinua como también continua.

El procedimiento de la presente invención, en el que se trabaja preferentemente con un mayor exceso en HF (3 - 6 veces la  
10 cantidad estequiométrica) referido al tetracloroetano, se puede realizar en recipientes de presión usuales de, por ejemplo, acero, níquel, aluminio. No son necesarias exigencias especiales a la clase y material de los aparatos. El procedimiento de la presente invención se realiza en dispositivos en si conocidos, tal y como se conocen, por ejemplo, por Houben-Weyl, loc. cit., pág. 97).  
15

El procedimiento de la presente invención se describe aun con más detalle a base de los ejemplos a continuación.

#### Ejemplo 1

En un autoclave, provisto de refrigerador de presión y agitador, se introducen 500 g (3 moles) de tetracloroetano sim. asi  
20 como 19 g (0,06 moles) de pentacloruro de antimonio. Después de agregar 480 g (24 moles) de hidrogeno fluorado anhidro se pone el sistema de aparatos con nitrógeno seco bajo una presión de unos 15 bar. Al calentar a  $125 - 135^{\circ}C$  sube la presión a unos 35 bar, que se mantiene  
25 mediante una válvula mantenedora de presión constante. Durante la reacción se lavan con agua los productos gaseosos que parcialmente se salen (hidrógeno clorado, hidrógeno fluorado y compuestos mas altamente fluorados) y se secan sobre cloruro de calcio. Después de unas 2 horas se enfría el autoclave a  $30 - 40^{\circ}C$  y se destensa con el aparato

de lavado y secado mencionado anteriormente. Los productos de fluoración salientes se recogen en un recipiente enfriado a unos  $-50^{\circ}\text{C}$  de donde mediante conducción a través de una ligera corriente de nitrógeno se expulsa el  $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$  disuelto por el líquido de lavado. Se obtienen 287 g (81 % de la teoría) de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano, p. eb. unos  $7^{\circ}\text{C}$ , que se identifica por su espectro de resonancia nuclear  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$ . Además se pudieron aislar 37,5 g (9,3 %) de  $\text{CHF}_2\text{-CHCl}_2$ , que se reciclaron a la reacción.

#### Ejemplo 2

Análogo al ejemplo 1 se mezclan 500 g (3 moles) de tetracloroetano sim. así como 15 g (0,05 moles) de  $\text{SbCl}_5$  con 500 g (26,3 moles) de HF anhidro. A continuación se calienta el recipiente de reacción a unos  $130^{\circ}\text{C}$ , ajustándose la presión a unos 25 bar. Después de unas 3 horas se enfría el autoclave y los productos de reacción se elaboran. Además de reducidas cantidades de tetracloroetano sin reaccionar, así como del compuesto parcialmente fluorado  $\text{CHF}_2\text{-CHCl}_2$  se aislaron 263 g (74 % de la teoría) de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la forma de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

Reivindicaciones

5 1.- Procedimiento para la obtención de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano, por fluoración de tetracloroetano, caracterizado porque tetracloroetano se hace reaccionar con hidrógeno fluorado anhidro, en fase líquida, en presencia de un catalizador de fluoración, en si conocido, a temperatura mas elevada y a presión mas alta.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea tetracloroetano simétrico.

10 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque como catalizador se emplea pentacloruro de antimonio y/o mezclas de tricloruro de antimonio y cloro.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque los reactantes se llevan a temperatura de reacción bajo una presión de gas inerte de 5 hasta 20 bar.

15 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque la reacción se efectua a temperaturas de 120 - 140°C y a 25 - 35 bar.

20 6.- Procedimiento para la obtención de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 8 hojas escritas a máquina por una sola cara.

13 ENE. 1978

Madrid

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
J. M. GOMEZ ACEBO Y POMPES  
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz