

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	-	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	<b>469216</b>	

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

**PATENTE DE INVENCION**

(50) PRIORIDADES:	(52) FECHA	(53) PAIS
(51) NUMERO		
P 27 19 021.2	28 de abril de 1.977	Alemania.
P 27 37 950.6	23 de agosto de 1.977	Alemania.
P 27 39 621.0	2 de septiembre de 1.977	Alemania.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO2C	

(54) TITULO DE LA INVENCION  
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE 1,1,1-TRIFLUOR-2-CLOROETANO.

(71) SOLICITANTE (ES)  
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

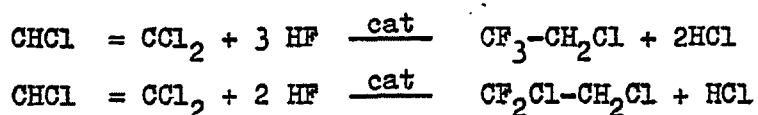
DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(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, en caso dado en mezcla con 1,1,1-difluor-1,2-dicloroetano, por reacción de tricloroetileno con ácido fluorhídrico anhídrido en fase líquida bajo presión en presencia de reducidas cantidades de un catalizador de fluoración según las fórmulas de reacción en bruto generales siguientes:



El 1,1,1-trifluor-2-cloroetano es, debido a sus propiedades (tales como por ejemplo no combustibilidad, punto de ebullición bajo) un producto de amplia aplicación. Así ya fué propuesto como componente para los envases de aerosol (veáse por ejemplo Patente US 3.583.921 patente US 3.655.865, publicación alemana DAS 1.542.076), como aditivo a los agentes aliviadores del dolor, gaseosos, (veáse por ejemplo patente US 3.325.352) o también como componente para medios para limpiar el cabello (veáse , por ejemplo, patente francesa 2.152.371).

El ácido 1,1,1-trifluor-2-cloroetano (R 133 a) tiene además especial interés como un posible producto de sustitución para los fluorcloro-alcanos perhalogenados ya que contrarios a éstos se degrada en la atmósfera (veáse, por ejemplo, "Spraydose verboten" Symposium, 17-18.2.77, Gottlieb Duttweiler-Institut, Ruschlikon Zurich 1977, página 209), y según todas las investigaciones previas es toxicológicamente aceptable.

A pesar de haberse propuesto varios procedimientos para la obtención de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano, estos tienen aún considerables desventajas. Por ejemplo, se forma jun-

to con un número de otros productos en la cloración de 1,1,1-trifluoretano, en la reacción de fluoruros de antimonio con  $\text{CF}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$  a 140 a 150°C/45 bar, en la reacción de 1,1,1,2-tetracloroetano con HF y HgO a 85 - 95°C (adicionalmente al  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ), en la reacción de HF con  $\text{CF}_2 = \text{CHCl}$  en presencia de  $\text{BF}_3$  a 25°C y, finalmente, en la reacción de tricloroetileno con HF en presencia de un catalizador de antimonio a 170 - 190°C (veáse Beilsteins Handbuch der Organ. Chemie, System No. 8, páginas 139-140 E III 1 ). Desgraciadamente ninguno de estos procedimientos es adecuado para una elaboración en escala comercial ya que o bien los procedimientos son demasiado complicados o las sustancias de partida no están disponibles en cantidades suficientes.

También se ha propuesto el reaccionar tetracloroetano simétrico con HF. Según W. B. Walley, J. Soc. Chem. ind, 66, 430 (1947), sin embargo, la fluoración en fase líquida con HF en presencia de grandes cantidades de  $\text{SbCl}_5$  a 120 - 125°C solo conduce a los correspondientes compuestos monofluorados y difluorados. No se observan compuestos más altamente fluorados.

La fluoración de tricloroetileno, un producto altamente usado en escala comercial, ha sido siempre de interés considerable. Para esta finalidad se han descrito dos métodos, éste es, la fluoración en fase gaseosa y la fluoración en fase líquida.

En la fluoración en fase gaseosa el tricloroetileno y el HF se pasan juntos a través de catalizadores, por ejemplo, de cromo ó aluminio ó compuestos de estos metales. Si bien por fluoración en fase gaseosa de este tipo se pueden lograr buenos rendimientos, por lo general sin embargo no se dis-

pone de instalaciones adecuadas para realizar estas reacciones. Además, estos procedimientos tienen la desventaja de que a las elevadas temperaturas en cuestión se puede presentar una descomposición tanto en los materiales de partida como también en los productos finales. Además, por los depósitos los catalizadores son desactivados.

Los procesos de fluoración en fase gaseosa se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 1.442.835 y DOS 2.032.098. En la fluoración en fase líquida (véase por ejemplo publicaciones alemanas DAS 1.020.968; DAS 1.104.496 ó DAS 1.246.703), se han logrado hasta ahora rendimientos satisfactorios solo empleando grandes cantidades de catalizador, (por ejemplo, haluros de antimonio). Además, según la publicación alemana DAS 1.020.968 es necesario emplear un material de autoclave básicamente inusual, éste es aluminio, para obtener buenos rendimientos. A pesar de estos gastos considerables se sigue necesitando sin embargo unos tiempos de reacción muy largos. Por estas razones los procedimientos en cuestión parecen que nunca han sido adoptados para trabajar en escala industrial.

Si bien en virtud de sus propiedades el 1,1,1-trifluor-2-cloroetano (R 133 a) parecería eminentemente adecuado, por ejemplo, para sustituir los fluorcloroalcanos perhalogenados, tales como  $\text{CCl}_3\text{F}$  (R 11),  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  (R 12),  $\text{CClF}_2$ - $\text{CClF}_2$  (R 114) como un propulsor para aerosoles resulta su escasa disponibilidad un obstáculo para su aplicación comercial. Existe por lo tanto un interés considerable en hallar un procedimiento económico e industrialmente realizable para la obtención de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano.

El objeto de la presente invención es un procedi-

miento para la obtención de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano, en caso dado en mezcla con 1,1-difluor-1,2-dicloroetano, por reacción de tricloroetileno con fluoruro de hidrógeno sustancialmente anhídrico en fase líquida en presencia de catalizadores de fluoración, que se caracteriza porque el catalizador de fluoración empleado es una combinación de uno o más compuestos de antimonio o de arsénico y uno o más compuestos de metal de transición, y porque se emplea el tricloroetileno que está en caso dado libre de estabilizadores.

Sorprendentemente se ha descubierto que tanto el rendimiento en producto como también el rendimiento en volumen/tiempo en el procedimiento convencional se puede mejorar considerablemente por el procedimiento de la presente invención. La reacción resulta sorprendente debido a que hasta ahora solo ha habido pocos compuestos, en especial haluros de antimonio, que catalicen el intercambio Cl-F en la cloración en fase líquida de hidrocarburos clorados alifáticos (véase A.K. Barbour et al., en "Advances in fluorine Chemistry", Vol. 3, 1963, Butterwoeths London, página 181 y M. Hudlicky, "Chemistry of Organic Fluorine Compounds", Ellis Harwood, 1976, página 95).

No es sabido que es responsable de la intensificación del efecto de fluoración de los catalizadores convencionales para las reacciones de fluoración en fase líquida.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que es posible fluorar tricloroetileno con HF en presencia de tricloroetileno en caso dado libre de estabilizadores, en alto rendimientos y en tiempos de reacción breves, también en presencia de solo cantidades muy pequeñas de catalizador de fluoración. La ventaja particular de este procedimiento es que no es necesario emplear grandes cantidades de catalizador, no existiendo

por lo tanto ningún peligro de reacciones secundarias indeseadas, tales como suceden con los derivados de halógeno de la serie C<sub>2</sub> (véase, por ejemplo, Houben-Weyl, Methoden der organ. Chemie, 1964, Vol. 5/3, páginas 107 y 135).

5                    Como catalizadores de fluoración se emplean en el procedimiento de la presente invención, además de los catalizadores en sí conocidos, a base de compuestos de antimonio o de arsénico, adicionalmente compuestos de metal de transición de los grupos secundarios 1b - 7b ó del octavo grupo principal (véase Periodic Table of the Elements, E. H. Sargent & Co., 10 1964, ó Sanderson, Chemical Periodicity, Reinhold Publishing Corp., New York 1962).

                  Como metales de transición se consideran primariamente los elementos pertenecientes al grupo secundario del sistema periódico, esto es, cobre hasta níquel, plata hasta 15 paladio y oro hasta platino. Los siguientes elementos se mencionan como ejemplos preferentes: níquel, cobalto, metales de tierras raras, hierro, cobre, paladio, platino, manganeso, paladio, molibdeno, circonio, cromo, zinc, mercurio, cadmio, 20 plata. Especialmente adecuados es el cromo, níquel, cobalto y hierro, y en especial el zinc, el cadmio y el mercurio. Estos elementos se emplean preferentemente en forma de sus cloruros o fluoruros si bien también se pueden emplear en forma de los metales o en forma de otros compuestos, por ejemplo, sulfatos 25 o compuestos complejos. Naturalmente también son adecuadas las mezclas de los compuestos metálicos.

                  Como un componente catalizador en la combinación de catalizadores utilizados se pueden los catalizadores de fluoración en sí conocidos, tal y como se describen en Houben- 30 Weyl, loc., cit, páginas 124 y siguientes.

Especialmente adecuados para el procedimiento de la presente invención son el  $SbCl_5$ , las mezclas de  $SbCl_3$  y cloro, las mezclas de  $SbCl_3$  y  $SbCl_5$ , o los productos de reacción de los compuestos arriba mencionados con HF, correspondientes a la fórmula general  $SbX_nY_{5-n}$  ( $X = Cl, Y = F$ ), Preferentemente se emplea  $SbCl_5$ . El catalizador se emplea en una cantidad de 0,005 hasta 0,2 moles por mol de tricloroetileno y preferentemente en una cantidad de 0,008 hasta 0,1 mol. En lugar de los compuestos Sb se pueden emplear también los correspondientes compuestos de arsénico.

Los catalizadores adicionales se emplean en cantidades similares (cantidades molares) a los catalizadores de fluoración usuales. Por lo general son suficientes cantidades tan pequeñas como 0,001 mol (referido al tricloroetileno). No es necesario emplear más de 0,4 moles. Por lo general tienen preferencia cantidades de 0,008 hasta 0,1 mol.

Convenientemente se encuentra en la mezcla de catalizadores el componente Sb ó As en exceso, si bien también el otro componente puede estar presente en exceso. Es posible emplear, por ejemplo, de 10 a 400 moles - % del catalizador de metal de transición, referido a la cantidad de compuesto Sb ó As.

Los compuestos que posiblemente existan dentro de estos márgenes de composición (tales como por ejemplo compuestos complejos de  $Ni(SbF_6)_2$  aq. conocidos en los acuosistemas o los correspondientes compuestos de Cu ó Mn) son asimismo adecuados.

Las pequeñas cantidades de catalizador de fluoración empleados de acuerdo con la invención son suficientes, ante todo cuando el tricloroetileno empleado no contenga ninguno

de los estabilizadores usuales. Es sabido que al tricloroetileno se le pueden agregar estabilizadores tales como, por ejemplo, aminas, epóxidos u otras sustancias orgánicas (veáse, por ejemplo, Ullmann, Enzyklopadie der Techn. Chemie, 1975, Vol. 9, página 458). Estos estabilizadores pueden originar evidentemente una inhibición de los catalizadores y por lo tanto deberán ser retirados. Si se emplea tricloroetileno estabilizado con haluros de antimonio la mezcla de reacción se vuelve negra y después de algún tiempo se precipitan productos alquitranosos. Si bien no está totalmente aclarado si estos productos alquitranosos afectan adversamente el procedimiento de la presente invención, los depósitos de este tipo en cuestión perjudicaran el procedimiento en una medida considerable, especialmente si se realiza en forma continua. Según la presente invención se prefiere por lo tanto emplear preferentemente tricloroetileno no estabilizado. El tricloroetileno no estabilizado se obtiene, por ejemplo, en forma conocida (veáse Ullmann, 1.c. Vol. 9, página 455) por dehidrohalogenación de tetracloroetano simétrico y se hace reaccionar directamente según la presente invención. Esto se puede realizar, por ejemplo, mezclando el tricloroetileno con HF u otras sustancias adecuadas antes de la reacción propiamente dicho y bajo ausencia del catalizador. El fluoruro de hidrógeno empleado es de la calidad comercial standard, sustancialmente libre de agua. Su contenido de agua no debiera sobrepasar un 0,1% en peso.

En una forma de ejecución general se realiza el procedimiento de la presente invención mezclando íntimamente los componentes de reacción, los catalizadores, el HF y el tricloroetileno en un recipiente de presión. A continuación se lleva la caldera de presión a una presión inicial de unas

5 a 20 bar, preferentemente unas 10 a 15 bar, en caso dado mediante aplicación de una presión externa, por ejemplo, con un gas inerte, tal como  $N_2$  ó HCl.

5 Al seguir calentando a aproximadamente  $100-145^{\circ}C$ , preferentemente unos  $110-135^{\circ}C$ , la temperatura continua elevándose (hasta unos 30-40 bar, según la graduación de la válvula de estabilización de la presión) y se mantiene entonces constante. Después de unas 0,5 hasta 3 horas el recipiente de presión se enfría y los productos gaseosos que salen se condensan después de las usuales operaciones de purificación y secado. 10 Naturalmente también es posible aplicar presiones más altas, si bien ésto se evitará por razones económicas. Es de particular importancia que el fluoruro de hidrógeno fácilmente volátil se mantenga en íntimo contacto con la sustancia a fluo- 15 rar, también durante la fase de calentamiento.

La reacción se puede realizar tanto en tandas como también en forma continúa, siempre que el aparato de reacción sea apropiado para ello.

20 El procedimiento de la presente invención, en el que se emplea preferentemente un exceso relativamente grande de HF ( de 2 a 10 veces y preferentemente de 4 a 8 veces la cantidad molar de tricloroetileno) se puede realizar en aparatos de presión convencionales, por ejemplo, de acero, níquel, monel. La naturaleza y el material constituyente del recipiente 25 empleado no necesita cumplir exigencias especiales. El procedimiento de la presente invención se efectua en aparatos en sí conocidos del tipo descrito, por ejemplo, en Houben-Weyl, loc-cit., página 97.

30 Además de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano, en la fluoración se forma en caso dado también 1,1-difluor-1,2-dicloroeta-

no, especialmente en los casos donde se emplean cantidades reducidas de fluoruro de hidrógeno. Este producto es asimismo extremadamente valioso debido a que también se puede hacer reaccionar por ulterior fluoración al 1,1,1-trifluor-2-cloroetano. Sin embargo el 1,1-difluor-1,2-dicloroetano también se puede emplear como tal, por ejemplo, como disolvente, agente de limpieza o producto intermedio para numerosas otras reacciones (por ejemplo para formar  $CF_2 = CHCl$ ). Si se desea obtener una mayor proporción de 1,1-difluor-1,2-dicloroetano, solo es necesario emplear menor exceso de HF.

Los productos obtenidos según la presente invención son extremadamente fáciles de procesar. Una vez retirado el HCl y el exceso de HF el producto de reacción se destila. Como los puntos de ebullición de los dos compuestos están muy separados entre sí y no se forma ningún compuesto tetrafluorado, el 1,1,1-trifluor-2-cloroetano se acumula inmediatamente en forma altamente pura (pureza 99,99% y más) lo que es de considerable importancia en un terreno de aplicación, esto es en los aerosoles, mientras el 1,1-difluor-2-cloroetano se mantiene inicialmente en el pie de la columna de destilación y se puede entonces destilar por separado.

El procedimiento de la invención se ilustra en los siguientes ejemplos:

EJEMPLO 1.-

6,25 g (0,0234 moles) de cloruro de mercurio-II anhidro, 13,98 g (0,0467 moles) de pentacloruro de antimonio y 400 g (20 moles) de fluoruro de hidrógeno anhidro se mezclan íntimamente en un autoclave de 2 litros de capacidad dotado de un condensador de presión y agitador. Después de agregar 328,5 g (2,5 moles) de tricloroetileno, que para extraer los estabili-

zadores contenidos se ha agitado con fluoruro de hidrógeno, el aparato se pone bajo una presión de unos 15 bar con nitrógeno seco. Al calentar a unos 130°C la presión aumenta rápidamente, manteniéndose en 36 bar mediante una válvula de estabilización de presión. Después de 1,5 horas el autoclave se enfría a 30-40°C y se destensa. Después de pasar a través de un recipiente de lavado llenado con agua con tubo secador de cloruro de calcio conectado los productos volátiles que salen se condensan en trampas de refrigeración enfriadas a unos -50°C obteniéndose 282 g del condensado que, después de destilar, produce 272 g (92% de la teoría) de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano (p.eb. 6,9°C) y 10 g de 1,1-difluor-1,2-dicloroetano (p.eb.47°C).

El 1,1-difluor-1,2-dicloroetano se puede volver a reaccionar al 1,1,1-trifluor-2-cloroetano.

Los productos con un contenido en fluor relativamente bajo que quedan en el autoclave y los productos disueltos en el líquido de lavado no se han tenido en consideración.

#### EJEMPLO 2.-

En el aparato del ejemplo 1 evacuado y llenado con nitrógeno se hacen reaccionar de nuevo 400 g (20 moles) de fluoruro de hidrógeno y 328,5 g (2,5 moles) de tricloroetileno, pero en esta ocasión sin ulterior adición de catalizador, durante 1,25 horas a 135°C/36-40 bar obteniéndose 263 g (89% de la teoría) de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano y 11 g de 1,1-difluor-2-cloroetano.

#### EJEMPLO 3.-

En el aparato del ejemplo 1 se agitan entre sí 1,6 g (0,0155 moles) de fluoruro de zinc anhídrido, 9,32 g (0,031 moles) de pentacloruro de antimonio y 400 g (20 moles) de fluoruro de hidrógeno y se hace reaccionar con 328,5 g (2,5 moles)

de tricloroetileno durante un periodo de 1,5 horas a 125°C/30 bar obteniendose 225 g (76% de la teoría) de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano y 32 g de 1,1-difluor-1,2-dicloroetano.

EJEMPLO 4.-

5 En el aparato del ejemplo 1 se agitan entre sí 3,14 g (0,0234 moles) de cloruro de cobre-II anhídrido, 13,98 g (0,0467 moles) de pentacloruro de antimonio y 400 g (20 moles) de fluoruro de hidrógeno, y se hace reaccionar con 328,5 g (2,5 moles) de tricloroetileno durante un período de 1,75 horas a 132°C/36 bar, obteniéndose 231 g (81,5% de la teoría) de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano y 18 g de 1,1-difluor-1,2-dicloroetano.

EJEMPLO 5.-

15 En el aparato del ejemplo 1 se agitan entre sí 1,03 g (0,0234 moles) de cloruro de níquel anhídrido, 13,98 g (0,0467 moles) de pentacloruro de antimonio y 400 g (20 moles) de fluoruro de hidrógeno y se hace reaccionar con 328,5 g (2,5 moles) de tricloroetileno durante un período de 1,5 horas a 132°C/34 bar, obteniendose 248 g (83% de la teoría) de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano y 24 g de 1,1-difluor-1,2-dicloroetano.

EJEMPLO 6.-

25 En el aparato del ejemplo 1 se mezclan 4 g (0,031 moles) de cloruro de cobalto anhídrido, 18,64 g (0,062 moles) de pentacloruro de antimonio y 400 g (20 moles) de fluoruro de hidrógeno y se hace reaccionar con 328,5 g (2,5 moles) de tricloroetileno durante un período de 1,25 horas a 130°C/32 bar obteniendose 251 g (85% de la teoría) de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano y 12 g de 1,1-difluor-1,2-dicloroetano.

EJEMPLO 7.-

30 En el aparato del ejemplo 1, se mezclan entre sí

2,53 g (0,0156 moles) de cloruro de hierro(III) anhídrido, 13,98g  
(0,0467 moles) de pentacloruro de antimonio y 400 g (20 moles)  
de fluoruro de hidrógeno y se hace reaccionar con 328,5 g ( 2,5  
moles) de tricloroetileno durante un período de 1,5 horas a  
5 132°C/36 bar obteniéndose 216 g (73% de la teoría) de 1,1,1-  
trifluor-2-cloroetano y 35 g de 1,1-difluor-1,2-dicloroetano.

EJEMPLO 8.-

En el aparato del ejemplo 1 se mezclan entre sí  
2,55 g (0,0234 moles) de fluoruro de cromo-(III) anhídrido, 13,98g  
10 (0,0467 moles) de pentacloruro de antimonio y 400 g (20 moles)  
de fluoruro de hidrógeno y se hace reaccionar con 328,5 g  
(2,5 moles) de tricloroetileno durante un período de 2 horas  
a 130°C/34 bar y se obtienen 247 g (84% de la teoría) de  
1,1,1-trifluor-2-cloroetano y 26 g de 1,1-difluor-1,2-dicloro-  
15 etano.

EJEMPLO 9.-

En el aparato del ejemplo 1 se mezclan entre sí  
1,3 g (0,0073 moles) de cloruro de paladio anhídrido, 13,27 g  
(0,0441 moles) de pentacloruro de antimonio y 400 g (20 moles)  
20 de fluoruro de hidrógeno y se reacciona con 328,5 g (2,5 mo-  
les) de tricloroetileno durante un período de 1,75 horas a  
128°C/30 bar y se obtienen 177 g (60% de la teoría) de 1,1,1-  
trifluor-2-cloroetano y 83 g de 1,1-difluor-1,2-dicloroetano.

EJEMPLO 10.-

En el aparato del ejemplo 1 se mezclan entre sí  
8 g (0,0235 moles) de cloruro de platino -(IV) anhídrido, 13,98 g  
(0,047 moles) de pentacloruro de antimonio y 400 g (20 moles)  
de fluoruro de hidrógeno y se hace reaccionar con 328,5 g (2,5  
moles) de tricloroetileno durante un período de 1,25 horas a  
30 128°C/30 bar y se obtienen 173 g (58% de la teoría) de 1,1,1-

trifluor-2-cloroetano y 70 g de 1,1-difluor-1,2-dicloroetano.

EJEMPLO 11.-

5 En el aparato del ejemplo 1 se mezclan entre sí  
4 g (0,01 moles) de cloruro de tungsteno-(VI) anhídrido, 9,09 g  
(0,03 moles) de pentacloruro de antimonio y 400 g (20 moles)  
de fluoruro de hidrógeno y se hace reaccionar con 328,5 g  
(2,5 moles) de tricloroetileno durante un período de 1,25 ho-  
ras a 128°C/30 bar y se obtienen 167 g (56,5% de la teoría)  
de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano y 109 g de 1,1-difluor-1,2-diclo-  
10 roetano.

EJEMPLO 12.-

15 En el aparato del ejemplo 1 se mezclan entre sí  
5,1 g (0,021 moles) de cloruro de lantano anhídrido, 18,64 g  
(0,062 moles) de pentacloruro de antimonio y 400 g (20 moles)  
de fluoror de hidrógeno y se hace reaccionar con 328,5 g (2,5  
moles) de tricloroetileno durante un período de 1,25 horas a  
128°C/30bar y se obtienen 234 g (79% de la teoría) de 1,1,1-  
trifluor-2-cloroetano y 26 g de 1,1-difluor-1,2-dicloroetano.

EJEMPLO 13.-

20 En el aparato del ejemplo 1, se mezclan entre  
sí 2,6 g (0,0155 moles) de fluoruro de circonio anhídrido, 18,64 g  
(0,062 moles) de pentacloruro de antimonio y 400 g (20 moles )  
de fluoruro de hidrógeno y se hace reaccionar con 328,5 g (2,5  
moles) de tricloroetileno durante un período de 1,25 horas  
25 a 128°C/30 bar y se obtienen 237 g (80% de la teoría) de 1,1,1-  
trifluor-2-cloroetano y 26 g de 1,1-difluor-1,2-dicloroetano.

EJEMPLO 14.-

30 En el aparato del ejemplo 13, evacuado y llenado  
con nitrógeno se reaccionar en forma similar 220 g (11 moles)  
de fluoruro de hidrógeno y 657 g (5 moles) de tricloroetileno,

sin ulterior adición de catalizador, durante un período de 1,5 horas a 130°C/30 bar y se obtienen 581 g (88% de la teoría) de 1,1-difluor-1,2-dicloroetano y 5 g de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano.

5 EJEMPLO 15.-

En el aparato del ejemplo 1 se agitan entre sí 5,7 g (0,0312 moles) de cloruro de cadmio anhídrido, 18,64 g (0,062 moles) de pentacloruro de antimonio y 200 g (10 moles) de fluoruro de hidrógeno y se reacciona con 336 g (2,5 moles) de 1,1-difluor-1,2-dicloroetano durante un período de 2 horas a 132°C/38 bar y se obtienen 278 g (94% de la teoría) de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano.

10 EJEMPLO 16.-

En el aparato del ejemplo 1 se agitan entre sí 15 2,14 g (0,023 moles) de fluoruro de manganeso-(II), 13,98 g (0,047 moles) de pentacloruro de antimonio y 400 g (20 moles) de fluoruro de hidrógeno y se reacciona con 328,5 g (2,5 moles) de tricloroetileno obteniéndose 171 g (58% de la teoría) de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano y 93 g de 1,1-difluor-1,2-dicloro-20 etano.

EJEMPLO 17.-

En el aparato del ejemplo 1 se agitan entre sí 1,31 g (0,0156 moles) de fluoruro de aluminio anhídrido, 13,98 g (0,047 moles) de pentacloruro de antimonio y 400 g (20 moles) de fluoruro de hidrógeno y se hace reaccionar con 328,5 g (2,5 moles) de tricloroetileno durante un período de 1,75 horas a 128°C/30 bar y se obtienen 233 g (79% de la teoría) de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano y 34 g de 1,1-difluor-1,2-dicloroetano.

EJEMPLO 18.-

30 En el aparato del ejemplo 1 se agitan entre sí

2,32 g (0,0244 moles) de cloruro de magnesio anhidro, 13,98 g (0,047 moles) de pentacloruro de antimonio y 400 g (20 moles) de fluoruro de hidrógeno y se reacciona con 328,5 g (2,5 moles) de tricloroetileno durante un período de una hora a 134°C/38 bar y se obtienen 151 g (51% de la teoría) de 1,1,1-trifluor-2-dicloroetano y 83 g de 1,1-difluor-1,2-dicloroetano.

EJEMPLO 19.-

En el aparato del ejemplo 1 se mezclan entre sí 3,5 g (0,0235 moles) de sulfato de manganeso-(II) anhidro, 13,98 g (0,047 moles) de pentacloruro de antimonio y 400 g (20 moles) de cloruro de hidrógeno y se reacciona con 328,5 g (2,5 moles) de tricloroetileno durante un período de 1,5 horas a 120°C/30 bar y se obtienen 181 g (61% de la teoría) de 1,1,1-trifluoro-2-cloroetano y 86 g de 1,1-difluor-1,2-dicloroetano.

EJEMPLO 20.-

En el aparato del ejemplo 1 se agitan 15 g de polvo de níquel que ha sido tratado con fluoruro de hidrógeno húmedo con 28 g (0,0935 moles) de pentacloruro de antimonio y 640 g (32 moles) de fluoruro de hidrógeno y se reacciona con 526 g (4 moles) de tricloroetileno durante un período de 2 horas a 120°C/20 bar y se obtienen 386 g (81% de la teoría) de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano y 61 g de 1,1-difluor-1,2-dicloroetano.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera 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, en caso dado en mezcla con 1,1-difluor-1,2-dicloroetano, caracterizado porque tricloroetileno se hace reaccionar con fluoruro de hidrógeno sustancialmente anhídrico en fase líquida en presencia de un catalizador de fluoración compuesto de una combinación de uno o más compuestos de antimonio y/o arsénico y uno o más compuestos de metal de transición.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tricloroetileno está libre de estabilizadores.

15 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el compuesto de metal de transición comprende uno o más de zinc, cadmio, mercurio, níquel, cobalto y hierro.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el catalizador es una combinación de  $SbCl_5$  y un compuesto de zinc, cadmio y/o mercurio.

20 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el compuesto de antimonio y/o arsénico se emplea en una cantidad de 0,008 a 0,1 mol por mol de tricloroetileno.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones

ciones 1 a 5, caracterizado porque el compuesto de metal de transición se emplea en una cantidad de 0,008 a 0,1 mol por mol de tricloroetileno.

5 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el catalizador comprende 10 a 400 moles-% del compuesto de metal de transición basado en el compuesto de antimonio o arsénico.

10 8.- 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 diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 ABR. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACEBO Y PONDO  
p. p. Firmador: J. Suarez Diaz

