

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 95.283

REQUERENTE: ATOCHEM, francesa, com sede em 4 & 8, Cours
Michelet - La Défense 10 - 92800 Puteaux,
França

EPÍGRAFE: "Processo de purificação de 1,1-dicloro-1-
-fluoretano"

INVENTORES: Yves Correia,
Michel Bergougnan,
Jean Lesparre,
Sylvain Perdrieux,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

França, 12 de Setembro de 1989, sob o N.º.: 89 11882

ATOCHEM

" PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE
1,1-DICLORO-1-FLUOROETANO "

A presente invenção diz respeito ao domínio dos hidrocarbonetos clorofluorados e, mais particularmente, tem como objecto um processo de purificação do 1,1-dicloro-1-fluoroetano (conhecido igualmente sob a designação de 141 b).

Este composto, preparado a partir de 1,1-dicloro-etileno [A. E. Feiring, " J. Fluorine Chem "., 1979, 14(1), 7-18] ou a partir do 1,1,1-tricloro-etano (patente de invenção alemã DE 2 137 806), contém como impurezas compostos insaturados clorados ou clorofluorados que são indesejáveis na utilização do 1,1-dicloro-1-fluoroetano. Entre as impurezas insaturadas, as mais prejudiciais são o 1,1-dicloro-etileno e o dicloroacetileno cujos pontos de ebulição (31,7°C e 33°C, respectivamente) são muito próximos do ponto de ebulição do 1,1-dicloro-1-fluoroetano (32°C).

A requerente descobriu agora um processo que permite eliminar estas impurezas, principalmente o 1,1-dicloro-etileno e o dicloro-acetileno, e obter assim um 1,1-dicloro-1-fluoroetano com uma pureza excelente.

O processo de acordo com a presente invenção consiste em se submeter o 1,1-dicloro-1-fluoroetano bruto à acção de cloro e/ou de um hidrácido (HCl e/ou HF), realizando-se este

tratamento na presença de um ácido de Lewis ou, mas somente no caso do cloro, por catálise fotoquímica, e em seguida em se destilar o produto assim tratado.

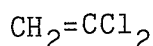
Um 1,1-dicloro-1-fluoroetano bruto a tratar de acordo com o processo da presente invenção compreende geralmente entre 50 e 99,8% em peso de 1,1-dicloro-1-fluoroetano, entre 0,1 e 0,3% em peso de 1,1-dicloro-etileno, entre 0 e 25% de 1,1,1-tricloro-etano e entre 0,1 a 25% em peso de 1-cloro-1,1-difluoro-etano, assim como vestígios (cerca de 10 - 20 ppm) de compostos insaturados como por exemplo o dicloro-acetileno; contém, além disso, ácidos clorídrico e fluorídrico dissolvidos. Como é evidente, não se sai do âmbito da presente invenção aplicando este tratamento a um produto bruto que contém menos do que 0,1% de 1,1-dicloro-etileno ou contendo até cerca de 10%.

No prosseguimento da presente memória descritiva, as condições operatórias são definidas em relação ao 1,1-dicloro-etileno, sendo esta impureza a mais importante.

A quantidade de cloro e/ou de hidrácido a utilizar depende em primeiro lugar do teor de 1,1-dicloro-etileno presente no 1,1-dicloro-1-fluoroetano bruto a tratar. Ela depende também do ácido de Lewis eventualmente empregado como catalisador; sabe-se com efeito que, por exemplo, um catalisador de antimônio, por exemplo, só é activo no estado de Sb^{5+} e tem tendência a ser reduzido com obtenção de Sb^{3+} pelas olefinas, de maneira que uma quantidade mínima de cloro é necessária para manter um tal catalisador na sua forma activa para realizar as reacções de

cloração e/ou de hidrocloração ou de hidrofluoração. A proporção molar:

cloro e/ou hidrácido



é, de preferência, pelo menos igual a 1,2; pode no entanto ir até 10 e está vantajosamente compreendida entre 3 e 7. O cloro e/ou o hidrácido pode ser introduzido no estado gasoso ou líquido, directamente no produto bruto a tratar ou previamente dissolvido numa fracção do produto bruto a tratar.

A operação pode efectuar-se a uma temperatura compreendida entre -20°C e $+70^{\circ}\text{C}$. No entanto, realiza-se de preferência a uma temperatura inferior a 35°C , vantajosamente compreendida entre -5 e 30°C , de maneira a evitar a decomposição do 1,1,1-tricloro-etano eventualmente presente no produto bruto a tratar e/ou formado no decurso do tratamento.

Pode-se operar à pressão atmosférica ou sob uma pressão que vai até 25 bars, mas industrialmente trabalha-se vantajosamente sob uma pressão compreendida entre 5 e 15 bars.

Se bem que, no caso do cloro, o tratamento de acordo com a presente invenção se possa efectuar por catálise fotoquímica (luz do dia ou irradiação UV) opera-se de preferência na presença de um catalisador constituído por um ácido de Lewis, tal como, por exemplo, FeCl_3 , SbCl_5 , TaF_5 , TiCl_4 , MoCl_5 , SnCl_4 , NbF_5 , etc. A proporção de catalisador pode variar entre 0,001 e

1% em peso em relação ao produto bruto a tratar.

O processo de acordo com a presente invenção pode ser realizado descontinuamente, mas industrialmente prefere-se operar continuamente. A duração do tratamento pode variar entre limites afastados. Depende não somente do teor inicial de 1,1-dicloro-etileno presente no 1,1-dicloro-1-fluoroetano bruto a tratar e das condições operatórias empregadas, mas também da eficácia pretendida (eliminação mais ou menos completa do 1,1-dicloro-etileno) que se pode controlar facilmente por retirada de amostras e sua análise cromatográfica. A título puramente indicativo, pode obter-se a eliminação quase completa do 1,1-dicloro-etileno durante um intervalo de tempo que vai de alguns minutos (com SbCl_5) até algumas horas (com FeCl_3).

Uma vez terminado o tratamento, basta, depois da eventual separação do catalisador, destilar o produto para se obter um 1,1-dicloro-1-fluoroetano com um grau de pureza excelente. Esta destilação que se destina a separar o 1,1-dicloro-1-fluoroetano dos compostos mais leves ou mais pesados presentes inicialmente e/ou formados durante o tratamento, realiza-se de preferência à pressão atmosférica, mas pode igualmente realizar-se a uma pressão superior ou inferior à atmosférica.

Quando se efectuou o tratamento de acordo com a presente invenção na presença de um catalisador, este pode ser, antes da destilação, separado por lavagem alcalina ou básica ou complexado por meio de uma base de Lewis tal como, por exemplo, um fosfato de triálquilo ou de triarilo, um álcool, água.

Os exemplos seguintes ilustram a invenção sem a limitarem.

EXEMPLO 1

Em um balão de vidro enegrecido, colocam-se 95 gramas de uma mistura que compreende 0,81 mole de 1,1-dicloro-1-fluoroetano e $3,1 \cdot 10^{-3}$ mole de 1,1-dicloro-etileno. Depois de se arrefecer esta mistura até 0°C e sob agitação, adicionam-se muito rapidamente 1,2 gramas de cloro e 0,25 grama de pentacloreto de antimônio. Dez minutos depois desta adição, retira-se uma amostra à qual se adiciona um pequeno volume de arsenito de sódio para bloquear qualquer evolução da reacção até à dosagem efectuada por cromatografia em fase gasosa.

Obtêm-se os seguintes resultados:

	COMPOSIÇÃO (% em peso)	
	inicial	depois do tratamento
1,1-Dicloro-1-fluoroetano	99,68	94,53
1,1-Dicloro-etileno	0,32	< 0,01
1-Cloro-1,1-difluoroetano		2,14
1,1,1-Tricloro-etano		2,41
Tricloro-etileno		0,14
1,1,1,2-Tetracloro-etano		0,77

Além do desaparecimento do 1,1-dicloro-etileno, verifica-se uma dismutação parcial do 1,1-dicloro-1-fluoroetano com obtenção de 1-cloro-1,1-difluoroetano e de 1,1,1-tricloro-etano, assim como uma ligeira cloração deste último composto com obtenção de tetracloro-etano.

Pode então separar-se facilmente o 1,1-dicloro-1-fluoroetano dos outros constituintes por destilação fraccionada da mistura.

EXEMPLO 2

Operando na mesma aparelhagem que se descreveu no Exemplo 1 e à mesma temperatura (0°C), fazem-se reagir 82 gramas de uma mistura que compreende 0,7 mole de 1,1-dicloro-fluoroetano e $2,1 \cdot 10^{-3}$ mole de 1,1-dicloro-etileno, 1 grama de cloro e 0,5 grama de FeCl_3 .

As análises cromatográficas efectuadas em função do tempo (t), após bloqueio da reacção, deram os resultados seguintes:

COMPOSIÇÃO (% em peso) depois de um intervalo de tempo de t (minutos)				
	t=0	t=30	t=60	t=180
1,1-Dicloro-1-fluoroetano	99,75	99,66	99,64	99,64
1,1-Dicloro-etileno	0,25	0,12	0,05	0,01
1-Cloro-1,1-difluoroetano	vestí- gios	vestí- gios	vestí- gios	vestí- gios
Tricloro-etileno		0	0,02	0,05
1,1,2,2-Tetracloro-etano		0,22	0,29	0,30

EXEMPLO 3

Opera-se na mesma aparelhagem que se descreveu no Exemplo 1 mas trabalha-se a cerca de 29°C utilizando as seguintes quantidades: 98,07 gramas de uma mistura que compreende 97,9 gramas de 1,1-dicloro-1-fluoroetano e 0,17 grama de 1,1-dicloro-etileno, 0,8 grama de cloro e 0,42 grama de FeCl_3 .

A análise cromatográfica efectuada depois do bloqueio da reacção deu os seguintes resultados:

	COMPOSIÇÃO (% em peso)	
	inicial (t=0)	depois do tratamento (t=30)
1,1-Dicloro-1-fluoroetano	99,83	99,70
1,1-Dicloro-etileno	0,17	nula (muito inferior a 0,01)
1-Cloro-1,1-difluoroetano	vestígios	vestígios
Tricloro-etileno		0,05
1,1,1,2-Tetracloro-etano		0,25

EXEMPLO 4

Em um reactor de vidro, colocam-se sob agitação a $15-16^{\circ}\text{C}$, 500 gramas de 1,1-dicloro-1-fluoroetano que contém 46,5 miligramas de dicloro-acetileno; depois, adicionam-se 800 miligramas de SbCl_5 e 0,3 grama de cloro. A análise da mistura ao fim de 15 minutos mostra que o dicloro-acetileno desapareceu completamente e se transformou principalmente em 1,2-dicloro-etileno.

EXEMPLO 5

Em um reactor de vidro enegrecido, mantido sob agitação e a 15-16°C, colocam-se 2167 gramas de 1,1-dicloro-1-fluoroetano industrial e depois adicionam-se 600 miligramas de FeCl_3 . Por meio de um tubo mergulhador, introduz-se em seguida cloro com um débito tal que o teor de cloro dissolvido seja mantido igual a cerca de 5 gramas/litro.

O seguinte quadro indica a composição inicial e a determinada após 6 horas de reacção.

	COMPOSIÇÃO (% em peso)	
	inicial	ao fim de 6 horas
1,1-Dicloro-1-fluoroetano	89,80	86,15
1-Cloro-1,1-difluoroetano	1,38	1,46
1,1-Dicloro-etileno	6,00	$\leq 0,01$
1,1,1-Tricloro-etano	2,32	2,40
Tricloro-etileno	0,50	0,78
1,1,1,2-Tetracloro-etano	-	8,00
Pentacloro-etano	-	1,20
Dicloro-acetileno	20 ppm	≤ 1 ppm

À Mistura reaccional obtida ao fim de 6 horas de reacção adicionaram-se 2,5 gramas de fosfato de tributilo e depois destila-se. Após eliminação das fracções da cabeça e da cauda, recuperam-se 1600 gramas de 1,1-dicloro-1-fluoroetano de título maior do que 99,5%.

EXEMPLO 6

Em um recipiente iluminado com uma lâmpada de luz do dia, colocam-se 100 gramas de 1,1-dicloro-1-fluoroetano bruto que contém 0,13% em peso de 1,1-dicloro-etileno. Depois de se ter regulado e mantido a temperatura igual a 20 - 22°C, introduz-se uma corrente de cloro de forma a tornar o teor de cloro dissolvido igual a cerca de 7 gramas/litro.

A análise cromatográfica da mistura reaccional mostra que o teor de 1,1-dicloro-etileno (inicialmente, igual a 0,13%) passa para 0,06% ao fim de 60 minutos e para 0,02% ao fim de 120 minutos.

A título de comparação, se se operar da mesma maneira mas na ausência de cloro, o teor de 1,1-dicloro-etileno mantém-se inalterado, mesmo depois de 4 horas de irradiação.

EXEMPLO 7

Em um reactor colocam-se 100 gramas de 1,1-dicloro-1-fluoroetano contendo 0,22% em peso de 1,1-dicloro-etileno; em seguida, adicionam-se 210 miligramas de FeCl_3 . Leva-se a mistura reaccional a -3°C e satura-se com HCl gasoso.

Ao fim de 2 horas, a análise cromatográfica de uma amostra indica uma concentração de 0,13% de 1,1-dicloro-etileno e o aparecimento de um pico de 1,1,1-tricloro-etano.

Prossegue-se o ensaio durante 10 horas e constata-se que a concentração de 1,1-dicloro-etileno é então igual a 0,05%.

EXEMPLO 8

Em um reactor colocam-se 100 gramas de 1,1-dicloro-1-

-fluoroetano que contém 0,14% em peso de 1,1-dicloro-etano. Arrefece-se até -10°C , depois adicionam-se 400 miligramas de SbCl_5 e satura-se com HCl gasoso.

Ao fim de uma hora, numa amostra retirada, verifica-se que a concentração de 1,1-dicloro-etileno é inferior a 0,02 por cento. No cromatograma aparece 1,1,1-tricloro-etano e 1-cloro-1,1-difluoroetano.

EXEMPLO 9

Uma corrente com o caudal de 100 litros/hora da descarga reaccional de uma instalação de fabricação de 1,1-dicloro-1-fluoroetano e de 1-cloro-1,1-difluoroetano é comprimida à pressão de 10 bars efectivos e à temperatura de 9°C durante cerca de 3 horas, enquanto se injecta uma quantidade de cloro muito fraca (cerca de 200 gramas/hora) para manter o catalisador de SbCl_5 sob a sua forma activa.

As composições inicial e final são indicadas no quadro seguinte:

COMPOSIÇÃO:	Inicial	Final
Produtos orgânicos saturados (*)	97%	97,3%
1,1-Dicloro-etileno	2500 ppm	≤ 70 ppm
Dicloro-acetileno	10-20 ppm	≤ 1 ppm
SbCl_5	7200 ppm	7200 ppm
$\text{HCl} + \text{HF}$	2%	1,9%
(*) principalmente 1,1-dicloro-1-fluoroetano, 1-cloro-1,1-difluoroetano e 1,1,1-tricloro-etano.		

Neste exemplo, o forte teor de hidrácidos ($\text{HCl} + \text{HF}$), a pressão e a baixa temperatura permitiram a retrogradação dos produtos insaturados com obtenção de produtos saturados, na presença do catalisador SbCl_5 cuja actividade foi mantida pela injeção de cloro.

EXEMPLO 10

Utiliza-se um reactor de vidro enegrecido com a capacidade de 315 cm^3 , munido de dispositivo de agitação e equipado para poder funcionar em contínuo. É mergulhado num fluído mantido a temperatura constante e compreende a possibilidade de descarga, uma tomada para medição da temperatura, meios para alimentação de líquidos e gases por imersor, um refrigerante ascendente mantido a -15°C e, situada no centro do reactor e parcialmente mascarada de maneira a controlar o fluxo luminoso, uma lâmpada de alta pressão do tipo " anúncio luminoso " de 75 Watts.

Procede-se a ensaios de funcionamento contínuo de purificação de 1,1-dicloro-fluoroetano que contém produtos olefínicos. No líquido colocado no fundo do reactor constituído por 1,1-dicloro-1-fluoroetano a purificar, introduz-se cloro até se atingir a concentração pretendida (duas vezes a quantidade necessária para clorar as olefinas presentes), depois acende-se a lâmpada e injecta-se continuamente por meio de uma bomba doseadora o 1,1-dicloro-1-fluoroetano impuro e cloro. A instalação é posta em regime durante cerca de 3 a 3,5 horas; depois procede-se durante 2 horas a balanços que compreendem a medição dos caudais, do cloro dissolvido no fluente e a análise dos produtos orgâni-

cos por cromatografia em fase líquida.

Efectuaram-se três ensaios nas condições operatórias e com os resultados resumidos no seguinte quadro.

	Ensaio A	Ensaio B	Ensaio C
Iluminação:			
- Watt/litro	1	2	2
- cm ² /litro	11	22	22
Temperatura (°C)	15	16	16
Caudal de 141 b impuro (ml/h)	318	207	318
Tempo de permanência (min)	59	91	59
Cloro dissolvido no efluente (mole/litro)	0,052	0,055	0,0335
Dicloro-etileno (% em peso)			
- entrada	0,58	0,58	0,56
- saída	0,19	0,014	< 0,005
Dicloro-acetileno (% em peso)			
- entrada	-	-	0,11
- saída	-	-	< 0,005

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1.- Processo de purificação de 1,1-dicloro-1-fluoretano bruto contendo 1,1-dicloroetileno e/ou dicloroacetileno, caracterizado pelo facto de compreender submeter-se o 1,1-dicloro-1-fluoretano bruto a reacção com cloro e/ou um hidrácido (HCl e/ou HF), realizada em presença de um ácido de Lewis ou, mas somente no caso da reacção com cloro, por catálise fotoquímica e depois a destilação do produto assim tratado.

2.- Processo de acordo com a reacção 1, caracterizado pelo facto de a relação molar (cloro e/ou hidroácido)/ $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ estar compreendida entre 1,2 e 10, de preferência, entre 3 e 7.

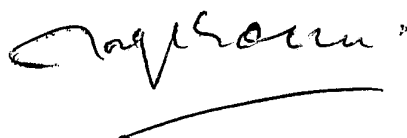
3.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindica-

ções 1 ou 2, caracterizado pelo facto de o tratamento se efectuar a uma temperatura compreendida entre -20 e $+70^{\circ}\text{C}$, de preferência, entre -5 e $+30^{\circ}\text{C}$.

4.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de se trabalhar em presença de um ácido de Lewis, sendo este catalisador empregado numa proporção compreendida entre 0,001 e 1 % em peso em relação ao produto bruto a tratar.

5.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de o tratamento se efectuar em contínuo..

Lisboa, 11 de Setembro de 1990
O Agente Oficial da Propriedade Industrial



R E S U M O

"PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE 1,1-DICLORO-1-FLUORETANO"

A invenção tem como objecto um processo de purificação de 1,1-dicloro-1-fluoretano.

Para eliminar impurezas insaturadas tais como 1,1-dicloroetileno e dicloroacetileno, submete-se o 1,1-dicloro-1-fluoretano bruto a reacção com cloro e/ou um hidrácido em presença de um ácido de Lewis ou somente no caso do cloro, a catálise fotoquímica.

Lisboa, 11 de Setembro de 1990
O Agente Oficial da Propriedade Industrial

Naphtal