



(19) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* **PT 94162 B**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)

C07C019/055 A

C07C017/00 B

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) *Data de depósito:* 1990.05.25

(30) *Prioridade:* 1989.05.26 FR 89 06923

(43) *Data de publicação do pedido:*
1991.01.08

(45) *Data e BPI da concessão:*
09/96 1996.09.17

(73) *Titular(es):*

ATOCHEM
LA DÉFENSE 10 - 4 & 8, COURS MICHELET 92800
PUTEAUX FR

(72) *Inventor(es):*

YVES CORREIA FR
RAYMOND COMMANDEUR FR

(74) *Mandatário(s):*

ANTÓNIO LUÍS LOPES VIEIRA DE SAMPAIO
RUA DE MIGUEL LUPI 16 R/C 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO DE SÍNTESE DO 1,1,1,2-TETRACLOROETANO POR HIDROCLORAÇÃO DO TRICLOROETILENO

(57) *Resumo:*

SÍNTESE; 1,1,1,2-TETRACLOROETANO; HIDROCLORAÇÃO DO TRICLOROETILENO

[Fig.]

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 94.162

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

EPÍGRAFE: "Processo de síntese do 1,1,1,2-tetracloroetano
por hidrocloração do tricloroetileno"

INVENTORES: Raymond Commandeur,
Yves Correia,

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

França, 26 de Maio de 1989, sob o Nº 89 06923

4.

ATOCHM

**"PROCESSO DE SÍNTESE DO 1,1,1,2-TETRACLOROETANO POR
HIDROCLORAÇÃO DO TRICLOROETILENO"**

A presente invenção diz respeito a um processo de síntese do 1,1,1,2-tetracloroetano por hidrocloração do tricloroetileno.

O 1,1,1,2-tetracloroetano ($\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}$) é um produto útil como dissolvente e sobretudo como produto intermédio de síntese orgânica. A patente de invenção alemã DE 1 964 551 ("Chemical Abstracts" 76641 n, vol. 73) descreve a cloração de uma mistura de 1,1,1,-tricloroetano (CCl_3CH_3) e de tricloroetileno ($\text{CHCl}=\text{CCl}_2$) para se obter uma mistura de 1,2-dicloroetano ($\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$), pentacloroetano e 1,1,1,2-tetracloroetano. A patente de invenção alemã DE 1 817 193 ("Chemical Abstracts" 123515 v, vol. 71) descreve a cloração de uma mistura de 1,1,-dicloroetileno ($\text{CCl}_2=\text{CH}_2$) e 1,2-dicloroetileno ($\text{CHCl}=\text{CHCl}$) para produzir uma mistura de 1,1,1,2-tetracloroetano e 1,1,2,2-tetracloroetano ($\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$). A patente de invenção alemã DE 1 817 194 ("Chemical Abstracts" 123516 W, vol. 71) descreve a cloração do 1,1-dicloroetileno para produzir 1,1,1,2-tetracloroetano.

A patente de invenção norte-americana US 3 860 666 diz respeito à preparação do percloroetileno por cloração catalítica do etileno num leito fluido de alumina. Forma-se também um pouco de tricloroetileno. Uma pequena parte da alumina é transformada em cloreto de alumínio e catalisa a hidrocloração do tricloroetileno em 1,1,1,2-tetracloroetano. O tricloroetileno representa apenas uma pequena percentagem da mistura à saída do leito fluido e apenas uma pequena parte é transformada em 1,1,1,2-tetracloroetano. À escala industrial não se pode utilizar o cloreto de alumínio para catalisar a hidrocloração do tricloroetileno em 1,1,1,2-tetracloroetano porque o tricloroetileno é instável na presença de cloreto de alumínio e corre-se o risco de uma decomposição.

Encontra-se num artigo de M.S. KARASCH, J.A. NORTON e F.R. MAYO, "J. Org. Chem." 3, 1938, páginas 48-54, uma hidrocloração do tricloroetileno, catalisada pelo cloreto férrico à temperatura ambiente. A percentagem de transformação do tricloroetileno não excede 49% depois de 6 dias de reacção.

A patente de invenção norte-americana US 3 732 322 ("Chemical Abstracts" 4985 d, vol. 79) descreve a desidrocloração do 1,1,1,2-tetracloroetileno na presença de FeCl_3 para produzir tricloroetileno. Apesar deste ensinamento, que mostra quer uma hidrocloração, quer uma desidrocloração devida ao efeito de FeCl_3 , a requerente elaborou um processo de hidrocloração do

tricloroetileno na presença de FeCl_3 e sob pressão. Este processo é selectivo em isômero 1,1,1,2-tetracloroetano e é realizável à escala industrial. A requerente descobriu também que, fora o cloreto férrico e o cloreto de alumínio já citados, os halogenetos metálicos eram catalisadores de hidrocloração do tricloroetileno para produzir selectivamente 1,1,1,2-tetracloroetano.

A presente invenção diz portanto respeito a um processo de hidrocloração do tricloroetileno na presença de cloreto férrico e a uma pressão superior à pressão atmosférica.

A presente invenção refere-se também a um processo de hidrocloração do tricloroetileno na presença de halogenetos metálicos, estando excluídos o cloreto férrico e o cloreto de alumínio.

Quando se trata da reacção na presença de cloreto férrico, é conveniente operar a uma pressão superior a 5 bars absolutos, e de preferência compreendida entre 10 e 40 bars absolutos. Não se sairia do âmbito da invenção operando a uma pressão superior, mas as dificuldades técnicas de aplicação tornam o processo complicado sem outra vantagem. A temperatura pode ser qualquer, mas convém operar entre 10 e 160°C , e de preferência entre 20 e 100°C .

Conforme a temperatura e a pressão, os reagentes podem ser líquidos ou gasosos. É preferível operar em meio anidro. Os reagentes podem ser diluídos num dissolvente, desde que este seja inerte nas condições da reacção.

A quantidade de cloreto férrico está vantajosamente compreendida entre 0,1 e 20%, e de preferência entre 1 e 5% em peso do tricloroetileno.

A reacção da invenção pode ser realizada em qualquer dispositivo que assegure um contacto do cloreto férrico, do tricloroetileno e do ácido clorídrico. No fim da reacção, pode lavar-se eventualmente o meio de reacção. O 1,1,1,2-tetracloroetano é separado por exemplo por destilação. Quanto à hidroclo-
ração na presença de halogenetos metálicos que não o cloreto férrico e o cloreto de alumínio, opera-se nas mesmas condições que com o cloreto férrico, salvo que a pressão não é necessária. Também se pode operar sob pressão, isto é, a uma pressão superior à pressão atmosférica.

Como exemplo de halogenetos metálicos, podem citar-se o brometo de alumínio e os halogenetos de gálio, estanho, molibdénio e antimónio. Utiliza-se vantajosamente o brometo de alumínio. A quantidade de halogeneto metálico é a mesma que a de cloreto férrico.

Os exemplos que se seguem ilustram a invenção. Nestes exemplos, no fim da reacção, a mistura reaccional é lavada com água e em seguida analisada por cromatografia em fase gasosa.

EXEMPLO 1 (não conforme com a invenção)

Num reactor de vidro agitado, equipado com termómetro, injector de HCl e refrigerante ascendente, introduzem-se 2 moles de tricloroetileno (263 g), o cloreto férrico, leva-se até à temperatura de 35°C e introduz-se 1 mole/hora de HCl. Se não se detectar ao fim de uma hora nenhuma reacção, continua-se a injeção de HCl com o mesmo débito mas elevou-se a temperatura do reactor para 40°C. Depois de uma hora a 40°C, continua-se a injeção de 1 mole/hora de HCl mas a temperatura foi elevada para 60°C. Ao fim de uma hora (isto é, 1 hora a 35°C, 1 hora a 40°C e 1 hora a 60°C), encontram-se 0,25% de $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ no reactor. Os resultados estão indicados no quadro I.

EXEMPLOS 2 E 3

Num reactor Inox de 1 litro, introduzem-se 2 moles de tricloroetileno e o catalisador; coloca-se sob a pressão de HCl indicada no quadro I à temperatura ambiente, fecha-se a autoclave e leva-se à temperatura indicada, durante o tempo indicado no quadro I. A pressão máxima obtida no exemplo 2 é de 60 bars e 85 bars no exemplo 3.

EXEMPLOS 4 E 5

Num reactor de 4 litros de aço vidrado e equipado com agitador, introduzem-se :

- 20 moles de tricloroetileno
- o catalisador

e sob pressão de HCl indicada no quadro I mantém-se a autoclave à temperatura (no quadro I) e durante o tempo indicado no quadro I.

EXEMPLOS 6 E 7

Opera-se com a mesma aparelhagem que no exemplo 1.
Introduzem-se :

- 2 moles de tricloroetileno
- o catalisador

leva-se até à temperatura desejada e introduz-se HCl gasoso à razão de 0,5 mole/hora.

Os resultados estão indicados no quadro I.

QUADRO I

EXEMPLO Nº.	CATALISADOR	DURAÇÃO (h)	PRESSÃO (bars absolutos)	TEMPERATURA °C	% PESO $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	% PESO DOS PESADOS
1	FeCl_3 3,5	3	1 (atm)	35-60	0,25	0
2	FeCl_3 1	3	30	40	43,1	0,25
3	FeCl_3 1	3	35	70-80	96,4	0,20
4	FeCl_3 5	2	15	90	57,0	0,36
5	FeCl_3 3,5	2	15	60	76,2	0,30
6	AlBr_3 2	4,2	1 (atm)	23-50	52,8	4
7	AlBr_3 5	4	1 (atm)	20-30	74,6	6

- O catalisador está expresso em % em peso do tricloroetileno no início da reação.
- No caso de FeCl_3 , o pesado formado é pentacloroetano.
- No caso de AlBr_3 , os pesados são derivados bromados.
- O complemento do $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ e dos pesados é tricloroetileno não transformado.

REIVINDICAÇÕES

1.- Processo de síntese do 1,1,1,2-tetracloroetano por hidrocloração do tricloroetileno, caracterizado por se operar na presença de cloreto férrico e a uma pressão superior à pressão atmosférica.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a pressão ser superior a 5 bars absolutos e estar de preferência compreendida entre 10 e 40 bars absolutos.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por a quantidade de cloreto férrico estar compreendida entre 0,1 e 20% e de preferência entre 1 e 5% em peso do tricloroetileno.

4.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado por a temperatura estar compreendida entre 10 e 160°C.

5.- Processo de síntese do 1,1,1,2-tetracloroetano, caracterizado por se efectuar a hidroclicação do tricloroetileno na presença de halogenetos metálicos, estando excluídos o cloreto férrico e o cloreto de alumínio.

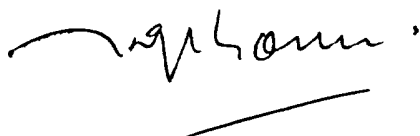
6.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o halogeneto metálico ser brometo de alumínio.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 5 ou 6, caracterizado por a quantidade de halogeneto metálico estar compreendida entre 0,1 e 20% e de preferência entre 1 e 5% em peso do tricloro etileno.

8.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 5 a 7, caracterizado por a temperatura estar compreendida entre 10 e 160°C.,

Lisboa, 25 de Maio de 1990

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



R E S U M O

=====

"PROCESSO DE SÍNTESE DO 1,1,1,2-TETRACLOROETANO
POR HIDROCLORAÇÃO DO TRICLOROETILENO"

A presente invenção diz respeito à síntese do 1,1,1,2-tetracloroetano por hidrocloração do tricloroetileno na presença de halogenetos metálicos. Utiliza-se em particular cloreto férrico e brometo de alumínio; a reacção é selectiva.

Lisboa, 25 de Maio de 1990

O Agente Oficial de Propriedade Industrial

