

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 21144

(54) Procédé de préparation de fluorure de graphite, en toute sécurité.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 01 B 31/00 // C 10 M 7/04.

(22) Date de dépôt..... 16 décembre 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : JP, 17 décembre 1981, n° 56-202564.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 25 du 24-6-1983.

(71) Déposant : Société dite : CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED. — JP.

(72) Invention de : Yasushi Kita, Hisaji Nakano, Shiro Moroi et Akira Sakanoue.

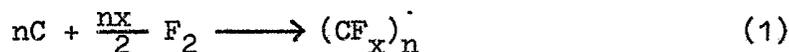
(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

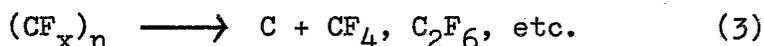
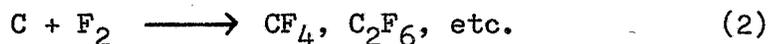
La présente invention se rapporte à un procédé de
préparation de fluorure de graphite, par réaction de
contact hétérogène entre du carbone solide et du fluor
gazeux, et se rapporte plus particulièrement à un per-
fectionnement de la sécurité et de la reproductibilité
de la réaction.

Le fluorure de graphite ayant la structure chimique
exprimée par $(CF)_n$, est un composé solide stable qui peut
être préparé par réaction de contact hétérogène entre du
carbone et du fluor gazeux. Comme on le sait, ce composé
a une très faible énergie de surface et a été mis en
valeur, dans diverses industries, comme un matériau
supérieur pour des lubrifiants, des agents hydrofuges et
oléofuges, des agents anti-mouillants, des agents anti-contamination,
des agents activants pour certaines cellules électrolytiques
et autres. Récemment, du fluorure de graphite d'un autre
type, exprimé par $(C_2F)_n$ a également acquis un intérêt
fort et croissant à partir d'aspects généralement semblables.
Comme la demande de tels fluorures de graphite augmente
rapidement, il est devenu important et urgent de
développer une méthode, industriellement pratique et
favorable, pour la production à grande échelle de fluorures
de graphite.

En général, la réaction ci-dessus mentionnée pour
former le fluorure de graphite $(CF_x)_n$, où l'on a
 $0 < x < 1,3$, est exprimée par l'équation qui suit :



Dans la pratique, cependant, certaines réactions
secondaires ont lieu tandis que la réaction de l'équa-
tion (1) se passe. Les réactions secondaires sont
représentées par les équations qui suivent.



La réaction de l'équation (3) est la décomposition du fluorure de graphite formé par la réaction voulue (1). Comme les réactions (1) et (2) sont toutes deux exothermiques, on a supposé que la cause de la réaction (3) était

5 l'accumulation de la chaleur de formation de fluorure de graphite par la réaction (1), augmentée par la chaleur de la réaction (2), dans le mélange du fluorure de graphite formé et la partie n'ayant pas réagi du matériau de carbone, et l'augmentation conséquent de la température

10 du mélange au-delà de la température de décomposition du fluorure de graphite. Dans de nombreux cas, la réaction de décomposition (3) est fortement améliorée en un temps très court avec production d'une grande quantité de chaleur et de grandes quantités de fluorocarbures gazeux

15 et a pour résultat une décomposition explosive rapide et violente de tout le fluorure de graphite dans le système réactionnel. Dans de tels cas, il est impossible d'obtenir le produit voulu, le fluorure de graphite. Par ailleurs, quelquefois le récipient de réaction est considérablement

20 endommagé par la décomposition explosive du fluorure de graphite.

En supposant ce qui précède, on a tenté d'empêcher la réaction de décomposition de l'équation (3) en empêchant l'accumulation de chaleur dans la phase solide du système

25 réactionnel selon l'équation (1). Les propositions faites jusqu'à maintenant de ce point de vue comprennent une dilution du fluor gazeux pour la réaction de l'équation (1) avec un certain gaz, tel que CF_4 , afin d'abaisser l'allure de la réaction (1) et de supprimer la réaction

30 secondaire (3), la limitation de la température de réaction et l'utilisation d'un dispositif de fluoration à plusieurs étages.

Cependant, on a reconnu qu'une décomposition presque instantanée du fluorure de graphite formée a souvent

35 lieu, même si la chaleur de réaction est efficacement dissipée et que la température de la phase solide du système réactionnel présente peu d'augmentation.

La présente invention a pour objet un procédé perfectionné de préparation de fluorure de graphite par réaction de contact hétérogène entre du carbone et du fluor gazeux, procédé par lequel la réaction voulue peut être accomplie sans souffrir d'une décomposition importante du fluorure de graphite formé.

La présente invention offre un procédé de préparation d'un fluorure de graphite par réaction de contact hétérogène entre un matériau de carbone solide et un gaz contenant du fluor gazeux, et l'amélioration selon l'invention réside dans le contrôle de la concentration totale des fluorocarbures supérieurs ayant plus de quatre atomes de carbone dans la phase gazeuse du système réactionnel de façon que la concentration totale des fluorocarbures supérieurs ne dépasse pas 3 % en volume.

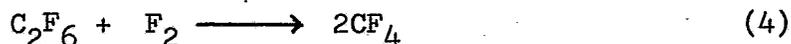
Le procédé selon l'invention est adapté à la préparation de $(CF)_n$ ou C_2F_n , et plus largement à la préparation d'un fluorure de graphite exprimé généralement par $(CF_x)_n$, où l'on a $0 < x < 1,3$.

A la base de l'invention, on a pu confirmer que la formation du fluorure de graphite par la réaction de l'équation (1) était presque toujours accompagnée de la formation de certains fluorocarbures supérieurs par des réactions secondaires représentées par l'équation (2), et on a découvert que la présence de quantités considérables de fluorocarbures supérieurs, et en particulier ceux ayant plus de quatre atomes de carbone, dans la phase gazeuse du système réactionnel, était une cause importante de la décomposition rapide souvent vue du fluorure de graphite dans la phase solide du système réactionnel.

Nos études expérimentales ont révélé que les produits des réactions secondaires représentées par l'équation (2) n'étaient pas limités aux fluorocarbures inférieurs comme CF_4 et C_2F_6 et comprenaient diverses sortes de fluorocarbures supérieurs, dont certains ont plus de dix atomes de carbone. Par l'analyse, on a pu confirmer la formation des fluorocarbures qui suivent :

CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_{10} ; C_5F_{10} , C_5F_{12} , C_6F_{12} , C_6F_{14} , C_7F_{14} ,
 C_7F_{16} , C_8F_{16} , C_8F_{18} , C_9F_{18} , C_9F_{20} , $C_{10}F_{20}$, $C_{10}F_{22}$, $C_{11}F_{22}$,
 $C_{11}F_{24}$, $C_{12}F_{24}$ et $C_{12}F_{26}$.

5 L'existence de fluorocarbures supérieurs, en particulier ceux ayant cinq atomes de carbone ou plus, dans le gaz dans le récipient réactionnel est un fait inattendu parce que dans le fluor gazeux, la décomposition de tels fluorocarbures supérieurs en fluorocarbures inférieurs représentés par CF_4 et un mode thermodynamiquement probable de changement. Par exemple, dans la réaction de l'équation
 10 (4) qui suit, le changement en énergie libre ΔG atteint $-6,31 \times 10^5$ J/mole (300°C)



15 Etant donné ce fait, on suppose que les fluorocarbures supérieurs existant dans le fluor gazeux peuvent être à un état métastable et par conséquent se décomposeront facilement en fluorocarbures inférieurs à la réception d'une certaine énergie sous une certaine forme comme de la
 20 chaleur, une agitation ou un choc mécanique ou lors d'un contact avec un fluorure catalytiquement actif tel que CoF_3 ou FeF_3 , et cette supposition s'est révélée correcte par les études expérimentales subséquentes. Par ailleurs, on a découvert que, quand la concentration totale des
 25 fluorocarbures supérieurs ayant plus de quatre atomes de carbone dans la phase gazeuse du système réactionnel selon l'équation (1) est supérieure à 3 % en volume, même un léger choc à la phase gazeuse, provoque une décomposition
 30 explosivement rapide de ces fluorocarbures supérieurs en fluorocarbures inférieurs, principalement CF_4 , que la tendance à la décomposition des fluorocarbures supérieurs reste inchangée même lorsqu'un fluor gazeux dilué est utilisé pour la réaction de l'équation (1) et que l'énergie libérée par la décomposition rapide des fluorocarbures
 35 supérieurs induit la décomposition d'une quantité totale

du fluorure de graphite présent dans la phase solide du système réactionnel.

En d'autres termes, on a découvert et on a pu confirmer que la décomposition brusque du fluorure de graphite pendant la préparation du fluorure de graphite en utilisant la réaction de l'équation (1) pouvait sûrement être empêchée en prenant une certaine mesure pour empêcher la concentration totale des fluorocarbures supérieurs dans la phase gazeuse du système réactionnel de dépasser 3 % en volume. La présente invention a permis de préparer en toute sûreté et en toute sécurité, un fluorure de graphite voulu à une échelle industrielle, en faisant une modification facile et pratique des procédés connus de formation de fluorure de graphite par réaction de contact hétérogène entre du carbone solide et du fluor gazeux.

Dans la mise en pratique de la présente invention, le contrôle requis de la concentration totale des fluorocarbures supérieurs (ayant plus de quatre atomes de carbone) dans la phase gazeuse du système réactionnel peut être accompli de diverses façons. Par exemple, quand on fait circuler du fluor gazeux ou du fluor gazeux dilué dans le réacteur pour la préparation du fluorure de graphite, il est possible de diminuer efficacement les fluorocarbures supérieurs, qui ont un point d'ébullition relativement élevé, en faisant passer de force le gaz sortant de la chambre de réaction, à travers un piège prévu en un emplacement approprié dans la ligne de recirculation du gaz et refroidi pour une condensation des fluorocarbures supérieurs en utilisant, par exemple, du méthanol et de la neige carbonique. Il est également possible de diminuer les fluorocarbures supérieurs dans le gaz en utilisant un catalyseur, comme certains fluorures de métal comme CoF_3 ou FeF_3 qui force les fluorocarbures supérieurs à se décomposer graduellement et doucement, en fluorocarbures inférieurs. Lorsque le fluor gazeux ou le fluor gazeux dilué est confiné dans la chambre de réaction pour la

préparation d'un fluorure de graphite sans accomplir une circulation forcée du gaz, il est possible de contrôler la concentration totale des fluorocarbures supérieurs dans le gaz, en déchargeant graduellement une partie du gaz de la chambre de réaction soit continuellement ou à des intervalles appropriés tandis que la réaction se passe.

Dans les conditions usuelles de réaction employées dans la préparation du fluorure de graphite par réaction entre du carbone et du fluor gazeux que l'on peut diluer avec un gaz approprié, l'objectif de la présente invention peut être atteint en diminuant les fluorocarbures supérieurs ayant plus de quatre atomes de carbone qui sont présents dans la phase gazeuse du système réactionnel de façon que la concentration totale des fluorocarbures supérieurs dans le gaz ne dépasse pas 3 % en volume. Etant donné le fait que la limite d'explosion et la gamme d'explosion des fluorocarbures supérieurs dans la phase gazeuse du système réactionnel sont variables, comme cela est habituel dans de nombreux autres gaz combustibles, selon divers facteurs comprenant la température du gaz et la concentration du fluor gazeux coexistant, il est souhaitable que la concentration totale des fluorocarbures supérieurs dans le gaz en réaction puisse être aussi faible que possible, et par conséquent il est préférable d'accomplir le contrôle selon l'invention de façon que la concentration totale des fluorocarbures supérieurs dans le gaz ne dépasse pas 1 % en volume.

Le concept fondamental de la présente invention s'applique à tous les procédés conventionnels de préparation de fluorure de graphite, soit par des procédés discontinus ou des procédés continus.

Il n'y a pas de limite particulière à la sorte ou au type du matériau de carbone à utiliser dans le procédé selon l'invention, et on peut utiliser soit du carbone amorphe ou du carbone cristallin. Le graphite naturel, le graphite synthétique, le coke de pétrole, le noir de

fumée et le charbon activé peuvent être nommés comme exemples typiques des matériaux pratiques de carbone. En ce qui concerne la forme physique du matériau de carbone, la seule condition est que le matériau de carbone soit
5 subdivisé en morceaux relativement petits, usuellement en morceaux plus petits qu'environ 10 mm ou en particules plus petites.

Il est possible d'utiliser du fluor gazeux pratiquement pur de toute origine. Cependant, il est plus
10 favorable, pour le contrôle de l'allure de la réaction ou de son taux, d'utiliser un gaz dilué de fluor contenant, par exemple, 30-50 % d'un gaz inactif comme de l'azote ou de l'hélium.

La température de la réaction peut être déterminée de façon variable selon la sorte et la forme physique du
15 matériau de carbone et également selon la structure chimique du fluorure de graphite à former. En général, la gamme appropriée de températures de réaction est comprise entre environ 200 et environ 550°C. Si on le souhaite,
20 le fluorure de graphite formé dans un récipient réactionnel peut être cristallisé en élevant la température dans le récipient réactionnel, jusqu'à environ 600°C après avoir accompli la réaction de fluoration.

Le procédé selon l'invention sera illustré par
25 les exemples non limitatifs qui suivent.

EXEMPLE 1.-

Une fluoration de graphite synthétique a été accomplie dans un réacteur du type à plateaux et
compartiments, ayant une paroi externe cylindrique
30 horizontalement allongée, avec un réchauffeur. Le réacteur avait 300 mm de diamètre interne et 1000 mm de longueur. A l'intérieur du réacteur et à une certaine distance de la paroi externe cylindrique il y avait un récipient réactionnel définissant une chambre de réaction,
35 rectangulaire en coupe transversale verticale. Les parois latérales du récipient réactionnel interne étaient

pourvues de pattes pour supporter des récipients de matière en forme de plateaux, insérés dans la chambre de réaction à la façon d'étagères à trois ponts. Le réacteur était pourvu d'un ligne de circulation de gaz comprenant des gaines et des ventilateur agencés afin de faire circuler du fluor gazeux à travers l'espace entre la paroi externe cylindrique et le récipient réactionnel interne, à travers les espaces laissés dans la chambre de réaction le long des trois récipients de matière et à travers une gaine externe. Pour retirer les fluorocarbures supérieurs contenus dans le fluor gazeux sortant de la chambre de réaction, un piège utilisant du méthanol et de la neige carbonique était prévu sur la gaine externe dans la ligne de circulation des gaz.

Comme matière première, 1 kg de graphite synthétique en granulés a été placé dans chacun des trois récipients en plateaux, qui ont été mis dans le réacteur. Un fluor gazeux dilué consistant en 60 % en volume de fluor gazeux, préparé par une méthode usuelle d'électrolyse et 40 % en volume d'azote gazeux, a été introduit dans le réacteur et forcé à circuler à la façon ci-dessus décrite à un débit presque constant de 20 litres par heure afin de maintenir la pression du gaz dans la chambre de réaction à 1×10^5 N/m². En continuant la circulation du fluor gazeux dilué, la température de la chambre de réaction a été maintenue à 350-400°C pendant 80 heures. Pendant cette période, il n'y avait pas d'indication perceptible de décomposition du produit de réaction entre le graphite et le fluor gazeux.

Par suite, le graphite synthétique dans les trois récipients a été fluoré en fluorure de graphite (C₂F)_n pesant 6,3 kg au total. Pendant le processus de fluoration, le gaz sortant de la chambre de réaction a été soumis à un chromatographie gazeuse à des intervalles appropriés pour mesurer la concentration totale des fluorocarbures supérieurs ayant plus de quatre atomes de carbone dans le

gaz, et on a trouvé que la concentration totale de tels fluorocarbures était toujours en dessous de 0,5 % en volume. Après avoir accompli le processus de fluoration, on a trouvé qu'environ 20 g de fluorocarbures (principalement fluorocarbures C₇ et C₈), qui sont liquides à la température ambiante, en plus de certains fluorocarbures de faible point d'ébullition comme C₂F₆, avaient été piégés dans le piège ci-dessus mentionné dans la ligne de circulation des gaz.

EXEMPLE 2.-

En utilisant le dispositif et le fluor gazeux dilué décrits à l'exemple 1, on a fluoré le graphite synthétique utilisé à l'exemple 1, à 350-400°C. Cependant, la ligne de circulation de gaz a été maintenue inefficace donc le fluor gazeux était confiné dans le réacteur pour stagner dans la chambre de réaction. On a trouvé que les concentrations des fluorocarbures inférieurs et supérieurs dans le fluor gazeux dans la chambre de réaction augmentaient avec l'écoulement du temps de réaction, et que les fluorocarbures supérieurs ayant plus de quatre atomes de carbone se formaient à raison d'environ $7,5 \times 10^{-4}$ mole/h au total. Après écoulement de 20 heures à partir du début de la réaction, la concentration totale de ces fluorocarbures supérieurs dans le gaz dans la chambre de réaction atteignait 1 % en volume. Ensuite, on a continuellement évacué une partie du gaz du réacteur, à une allure constante et relativement faible de 30 ml/mn, pour maintenir ainsi la concentration totale des fluorocarbures supérieurs dans le gaz dans la chambre de réaction au niveau de 1 % en volume, et on a continué le chauffage du système réactionnel pendant encore 60 heures. Pendant la durée totale de 80 heures, il n'y avait pas d'indication perceptible d'une décomposition du produit de réaction entre le graphite et le fluor gazeux. On a obtenu par suite 6,3 kg de fluorure de graphite (C₂F)_n.

REFERENCE

On a répété presque identiquement le procédé de l'exemple 2, mais sans évacuer de portion du fluor gazeux du réacteur, même après écoulement de 20 heures à partir du début de la réaction. Naturellement, la concentration totale des fluorocarbures supérieurs dans le gaz dans la
5 chambre de réaction a continué à augmenter avec l'écoulement du temps.

Après écoulement de 72 heures à partir du début de la réaction, il s'est produit une augmentation rapide de la
10 pression du gaz dans le réacteur avec pour résultat une rupture d'un disque prévu dans le réacteur en tant que dispositif de sécurité. On a trouvé que la cause de l'augmentation de pression était la décomposition instantanée de toute la quantité de fluorure de graphite formé
15 par la réaction de fluoration. Immédiatement avant cet accident, la concentration totale des fluorocarbures supérieurs dans le gaz dans la chambre de réaction était de 3,1 % en volume.

EXPERIENCE

20 Une expérience a été effectuée pour estimer la gamme d'explosion d'un gaz mélangé contenant une quantité relativement importante de fluor gazeux et de faibles quantités de fluorocarbures supérieurs.

En utilisant le mélange de fluorocarbures supérieurs
25 (principalement fluorocarbures C_7 et C_8) piégé pendant le processus de fluoration de l'exemple 1, on a préparé, avec soin, un gaz mélangé consistant en 80 % en volume de fluor, 18,5 % en volume d'azote et 1,5 % en volume de fluorocarbures supérieurs. Le gaz mélangé a été confiné dans un
30 récipient cylindrique précédemment évacué, qui avait 50 mm de diamètre interne et 300 mm de longueur et avait un dispositif de sécurité pour empêcher la rupture lors d'une augmentation excessive de la pression interne. Le récipient a été chauffé afin d'élever la température du
35 gaz confiné jusqu'à 500°C, mais on n'a observé aucun changement ou phénomène inhabituel dans le récipient. Alors, le

réceptient chauffé a été martelé pour donner des chocs
mécaniques au gaz qui y était confiné, mais on n'a encore
observé aucun changement. En conséquence, la teneur de
1,5% en volume des fluorocarbures supérieurs dans un
5 fluor gazeux dilué peut être considérée comme étant en
dehors de la gamme d'explosion dans les conditions d'essais.

Un autre gaz mélangé consistant en 60 % en volume
de fluor, 36 % en volume d'azote et 4 % en volume du
mélange ci-dessus mentionné de fluorocarbures supérieurs
10 (principalement C_7 et C_8) a été soumis au même essais.
Le chauffage du réceptient pour élever la température du
gaz confiné jusqu'à $500^{\circ}C$ n'a pas produit de changement
perceptible dans le réceptient. Cependant, un martèlement
du réceptient chauffé a eu pour résultat la mise en action
15 du dispositif de sécurité du réceptient avec un bruit sourd
et une augmentation brusque de la température du réceptient
de $50^{\circ}C$. On a pu confirmer que le composant principal
restant dans le réceptient était CF_4 . Le résultat de cet
essai enseigne que la teneur de 4 % en volume de fluoro-
20 carbures supérieurs dans un fluor gazeux dilué est
certainement dans la gamme d'explosion dans les conditions
d'essai et que la décomposition par explosion des fluoro-
carbures supérieurs produira une décomposition rapide
et violente du fluorure de graphite coexistant.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de préparation d'un fluorure de graphite par réaction de contacts hétérogène entre un matériau de carbone solide et un gaz comprenant du fluor gazeux, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape de
5 contrôler la concentration totale des fluorocarbures supérieurs ayant plus de quatre atomes de carbone, dans la phase gazeuse du système réactionnel, de façon que ladite concentration totale ne dépasse pas 3% en volume.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé
10 en ce que l'étape précitée de contrôler la concentration comprend les étapes de faire circuler le gaz précité contenant du fluor gazeux, à travers une chambre de réaction où le matériau de carbone existe, et à faire passer
15 le gaz sortant de la chambre de réaction à travers un piège refroidi pour une condensation desdits fluorocarbures supérieurs.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape précitée de contrôle de la concentration comprend les étapes de faire circuler le fluor gazeux
20 contenant du gaz à travers une chambre de réaction où existe le matériau de carbone et de forcer le gaz sortant de la chambre de réaction à contacter un catalyseur qui provoque une décomposition d'au moins une partie des fluorocarbures supérieurs en fluorocarbures inférieurs
25 ayant moins de quatre atomes de carbone.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le catalyseur précité est un fluorure de métal choisi dans le groupe consistant en CoF_3 et FeF_3 .

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé
30 en ce que l'étape précitée de contrôle de la concentration consiste à confiner le gaz contenant du fluor gazeux dans une chambre de réaction où existe le matériau de carbone, et à évacuer graduellement une partie du gaz confiné de la chambre de réaction tandis que la réaction
35 se passe.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le fluorure de graphite précité a une structure chimique exprimée par $(CF_x)_n$, où l'on a $0 < x < 1,3$.

5 7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le système réactionnel est maintenu chauffé à des températures comprises entre 200 et 550°C.

10 8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau de carbone précité est choisi dans le groupe consistant en graphite naturel, graphite synthétique, coke de pétrole, noir de fumée et charbon activé.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz précité est un mélange de fluor gazeux et d'un autre gaz qui est inactif au matériau de carbone.