(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 768 717**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **97 11975**

(51) Int Cl^6 : **C 01 B 7/19,** C 07 C 17/38, 19/08

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 24.09.97.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 26.03.99 Bulletin 99/12.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *SOLVAY SA SOCIETE ANONYME BELGE* — BE.

(72) **Inventeur(s) :** HERKELMANN RALF, BROSCH CARSTEN et WILMET VINCENT.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** SOLVAY SA.

(54) PROCEDE DE SEPARATION DE FLUORURE D'HYDROGENE DE SES MELANGES AVEC UN HYDROFLUOROALCANE CONTENANT DE 3 A 6 ATOMES DE CARBONE.

(57) Procédé de séparation de fluorure d'hydrogène de ses mélanges avec un hydrofluoroalcane contenant de 3 à 6 atomes de carbone par extraction au moyen d'un solvant organique.

FR 2 768 717 - A1

Procédé de séparation de fluorure d'hydrogène de ses mélanges avec un hydrofluoroalcane contenant de 3 à 6 atomes de carbone

La présente invention concerne un procédé de séparation de fluorure d'hydrogène de ses mélanges avec un hydrofluoroalcane contenant de 3 à 6 atomes de carbone.

Les hydrofluoroalcanes peuvent être préparés par réaction d'un précurseur chloré approprié avec du fluorure d'hydrogène, tel que décrit par exemple dans les demandes de brevets EP-A1-0699649 et WO-A1-97/15540 (au nom de SOLVAY) et dans la demande de brevet WO-A1-97/05089. Dans un tel procédé, à la sortie du réacteur d'hydrofluoration, le mélange de produits réactionnels contient, outre l'hydrofluoroalcane désiré, du chlorure d'hydrogène provenant de l'élimination du ou des atomes de chlore du précurseur chloré de départ, du fluorure d'hydrogène et du précurseur chloré non transformés, éventuellement des diluants inertes, ainsi que divers sous-produits en faibles quantités. Etant donné que l'on travaille habituellement avec un excès de fluorure d'hydrogène par rapport au précurseur chloré, il subsiste le plus souvent du fluorure d'hydrogène non converti dans le mélange de produits réactionnels. Alors que la plupart des constituants du mélange de produits réactionnels peuvent être facilement séparés complètement par distillation, une séparation complète entre le fluorure d'hydrogène et l'hydrofluoroalcane est généralement très difficilement réalisable par distillation, ces composés formant en effet souvent des mélanges azéotropiques.

La demande de brevet WO-A1-97/05089 décrit, entre autres, un procédé de purification d'hydro(chloro)fluoroalcanes (en particulier, le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane ou HFC-245fa) de mélanges azéotropiques avec le fluorure d'hydrogène par une technique de distillation azéotropique comprenant deux étapes de distillation successives à des températures et à des pressions différentes.

Cette technique de distillation azéotropique présente cependant les désavantages de requérir une grande différence de température ou de pression entre les deux colonnes de façon à disposer d'un potentiel de séparation suffisant (différence de composition entre l'azéotrope à basse pression/température et l'azéotrope à haute pression/température) et d'engendrer un important débit de circulation entre les deux colonnes.

La demande de brevet WO-A1-97/13719 divulgue un procédé de séparation et de récupération de fluorure d'hydrogène de ses mélanges (azéotropiques) avec, entre autres, des hydrofluoroalcanes contenant de 1 à 6 atomes de carbone (en particulier, le HFC-245fa). Le mélange est mis en contact avec une solution de fluorure de métal alcalin (en particulier, du fluorure de potassium ou de césium) et la phase organique est séparée de la phase contenant le fluorure d'hydrogène et le fluorure de métal alcalin.

Par ce procédé connu, on peut craindre la contamination de la phase organique par le fluorure de potassium ou de césium et le risque de décomposition des hydrofluoroalcanes que cette contamination pourrait entraîner. D'autre part, ces fluorures de métaux alcalins, et plus particulièrement le fluorure de césium, sont très coûteux.

La présente invention a pour objet de fournir un procédé pour la séparation du fluorure d'hydrogène de ses mélanges avec un hydrofluoroalcane contenant de 3 à 6 atomes de carbone qui ne présente pas les inconvénients des procédés précités.

A cet effet, l'invention concerne un procédé de séparation du fluorure d'hydrogène de ses mélanges avec au moins un hydrofluoroalcane contenant de 3 à 6 atomes de carbone, selon lequel la séparation est effectuée par extraction au moyen d'au moins un solvant organique.

Le solvant organique peut être un composé halogéné ou non-halogéné.

A titre d'exemple de solvant organique non-halogéné, on peut citer les hydrocarbures contenant de 5 à 10 atomes de carbone, en particulier le n-pentane, le n-hexane, le n-heptane et le n-octane.

Des exemples de solvants organiques halogénés sont le chloroforme, le trichloréthylène, le tétrachloréthylène, le tétrachlorométhane, le 1,2-dichloréthane, le 1,1,1-trichloréthane, le 1,1,2-trichloréthane, le 1,1-dichloro-1-fluoroéthane (HCFC-141b), le 1,1,1- ou le 1,1,2-trifluorotrichloréthane, le 1,2,3-trichloropropane, des hydrocarbures perfluorés, le bromobenzène, l'o-dichlorobenzène, le p-chlorotoluène, le p-chlorotrifluorobenzène et le 1,2-dichloro-4-trifluorobenzène, de même que des mélanges de ces composés.

En particulier, lorsque le procédé est appliqué à la séparation du mélange fluorure d'hydrogène - 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc), les solvants d'extraction préférés sont le bromobenzène, l'o-dichlorobenzène et le tétrachloréthylène. Le bromobenzène et l'o-dichlorobenzène sont particulièrement préférés.

Par hydrofluoroalcane contenant de 3 à 6 atomes de carbone, on entend désigner les hydrofluoroalcanes répondant à la formule générale $C_aH_{(2a+2)-b}F_b$ dans laquelle a = 3 à 6 et b = 1 à 2a+1. Les hydrofluoroalcanes répondant à la formule générale $C_aH_{(2a+2)-b}F_b$ dans laquelle a = 3 à 4 et b = 5 à 2a+1 sont préférés.

A titre d'exemple d'hydrofluoroalcanes contenant de 3 à 6 atomes de carbone séparables de leurs mélanges avec le fluorure d'hydrogène par le procédé selon l'invention, on peut citer, le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa), le 1,1,2,2,3-pentafluoropropane (HFC-245ca), le 1,1,1,2,3-pentafluoropropane (HFC-245eb), le 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane (HFC-236fa), le 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane (HFC-236ea), le 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (HFC-227ea), le 1,1,1,3,3-pentafluoro-2-méthylpropane (HFC-365mps), le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc), le 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutane (HFC-356mff) et le 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-décafluoropentane (HFC-43-10mee). Les composés contenant de 3 à 4 atomes de carbone sont préférés. Le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa) et le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc) sont particulièrement préférés.

Le rapport pondéral entre le fluorure d'hydrogène et l'hydrofluoroalcane dépend de la quantité de fluorure d'hydrogène mis en oeuvre lors de l'étape d'hydrofluoration du procédé de synthèse de l'hydrofluoroalcane. En général, le fluorure d'hydrogène est en excès par rapport à l'hydrofluoroalcane.

De manière préférée, on effectue l'extraction sur un mélange ayant un rapport pondéral fluorure d'hydrogène/hydrofluoroalcane proche de la composition azéotropique. Si le mélange initial de fluorure d'hydrogène et d'hydrofluoroalcane s'écarte de la composition azéotropique, il peut être avantageux d'effectuer au préalable une distillation pour séparer l'azéotrope HF/HFC du composé en excès (HF ou HFC). La composition azéotropique est ensuite soumise à l'extraction.

Dans le procédé de séparation selon l'invention, le rapport pondéral entre le solvant organique et le mélange de fluorure d'hydrogène et d'hydrofluoroalcane est généralement d'au moins 0.1. De préférence, on travaille avec un rapport pondéral d'au moins 0.2. Le rapport pondéral entre le solvant organique et le mélange de fluorure d'hydrogène et d'hydrofluoroalcane ne dépasse en général pas 10. De préférence, il ne dépasse pas 5.

La température à laquelle l'extraction est effectuée est généralement d'au moins -25 °C. De préférence, elle est d'environ -10°C. La température ne dépasse en général pas 40°C. De préférence, elle ne dépasse pas 30°C.

Le procédé selon l'invention est réalisé à une pression suffisante pour maintenir le mélange à l'état liquide. Il peut être réalisé sous la pression autogène du mélange; dans ce cas la pression est généralement inférieure à 3 bar. Alternativement, il peut être réalisé à une pression supérieure à la pression autogène du mélange en admettant un gaz inerte. Dans ce cas, la pression totale sera généralement inférieure à 10 bar; de manière préférée, la pression mise en oeuvre sera inférieure à 3 bar mais supérieure à 1 bar. A titre de gaz inerte, on utilisera toute substance gazeuse ne réagissant pas substantiellement dans les conditions d'extraction telle que l'azote, le chlorure d'hydrogène, l'argon ou un mélange de ceux-ci. De préférence, on utilisera l'azote.

La mise en contact du mélange de fluorure d'hydrogène et d'hydrofluoroalcane avec le solvant organique d'extraction est réalisée en une ou plusieurs étapes, au moyen de n'importe quel dispositif conventionnel d'extraction liquide-liquide, par exemple par mise en contact intime au moyen d'un mélangeur statique, d'un réacteur agité, d'un extracteur à disques rotatifs, d'un extracteur à centrifugation ou d'une colonne à plateaux perforés, fonctionnant soit à contre-courant, soit à co-courant. De préférence, la mise en contact est effectuée au sein d'un réacteur agité. L'extraction peut être menée en continu ou en discontinu. De préférence, elle est menée en continu.

Après extraction, on sépare une phase organique enrichie en hydrofluoroalcane d'une phase enrichie en fluorure d'hydrogène (appelée ci-après phase HF). Cette séparation peut être réalisée simplement par décantation, mais on peut aussi mettre en oeuvre tout autre dispositif classique de séparation de phases, tel qu'une centrifugation ou une séparation par hydrocyclone. La séparation par décantation est préférée.

La phase organique comprend principalement le solvant d'extraction enrichi en hydrofluoroalcane, mais peut aussi contenir une certaine quantité de fluorure d'hydrogène. Sa composition correspond le plus souvent à la composition d'équilibre, déterminée par les coefficients de partage des différents composés entre le fluorure d'hydrogène et le solvant d'extraction.

L'hydrofluoroalcane peut aisément être séparé des autres constituants de la phase organique par une technique de séparation classique telle qu'une distillation. L'hydrofluoroalcane peut ensuite être traité par voie humide pour éliminer les

dernières traces d'acidité et/ou adsorbé sur charbon actif et/ou désacidifié sur zéolithe ou alumine. Le solvant peut être recyclé à l'étape d'extraction.

La phase HF contient principalement du fluorure d'hydrogène appauvri en hydrofluoroalcane, mais peut aussi contenir une quantité non négligeable de solvant d'extraction.

Lorsque le solvant d'extraction est inerte dans les conditions de réaction, la phase HF peut être renvoyée telle quelle directement au réacteur d'hydrofluoration pour la production d'hydrofluoroalcane.

Selon un autre mode de mise en oeuvre du procédé, la phase HF peut être avantageusement soumise à un traitement approprié tel qu'une distillation permettant de récupérer du fluorure d'hydrogène pratiquement débarrassé de solvant en tête de colonne, qui est recyclé au réacteur, et du solvant en pied de colonne, qui est recyclé à l'étape d'extraction.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemples 1 à 11

Dans un autoclave de 0.5 l en INOX 316 équipé d'un agitateur à pales, de deux tubes plongeants permettant de prélever des échantillons des deux phases liquides (au fond et en haut du réacteur) et d'un doigt de gant muni d'un thermocouple permettant de mesurer la température, on a introduit un mélange de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc) et de HF proche de la composition azéotropique et on l'a extrait au moyen d'un solvant. Le solvant utilisé ainsi que les quantités en poids de HFC-365mfc, de HF et de solvant mis en oeuvre sont repris dans le tableau I. L'autoclave est plongé dans un bain maintenu à température constante. L'extraction a été effectuée à -10°C sous une pression autogène c'est-à-dire légèrement inférieure à 1 bar. Le mélange a été agité pendant 1 heure (exemple 10), 4 heures (ex. 1 à 5 et 8) ou 24 heures (ex. 6, 7, 9 et 11), puis on l'a laissé décanter pendant au moins 1 heure.

Pour chaque exemple, l'efficacité de l'extraction a été évaluée après prélèvements dans chacune des deux phases liquides. Ces prélèvements de liquide ont été réalisés via un sas de 5 cm^3 environ après avoir pressurisé l'autoclave sous 2 bar d'azote. Les échantillons de liquide prélevés dans la phase HF ont ensuite été détendus dans un récipient contenant une réserve d'éthanol. La teneur en HF a été dosée sur cette solution éthanolique diluée à l'eau (environ 100 fois) au moyen d'une électrode spécifique. Quant à la phase organique, sa composition a été déterminée par analyse chromatographique en phase vapeur après neutrali-

sation du fluorure d'hydrogène à la chaux. Les résultats de ces analyses sont repris dans le tableau I.

TABLEAU I

Ex.	Solvant	Composition de départ (g)			HFC/HF au départ (g/g)	Composition de la phase organique (% en poids)			HFC/HF dans la phase organique (g/g)
		HFC	HF	solv.		HFC	HF	solv.	
1	tétrachlor-éthylène	130	93	102	1.4	11.8	-	88.2	-
2	tétrachlor-éthylène	101	93	100	1.1	9.3	0.1	90.6	93.0
3	trichlor-éthylène	101	116	100	0.9	34.2	0.4	65.4	85.5
4	1,2-dichlor-éthane	98	102	99	1.0	39.3	2.8	57.9	14.0
5	1,1,2-tri-chloréthane	96	106	99	0.9	39.0	1.1	59.9	35.5
6	tétrachloro-méthane	96	92	95	1.0	34.2	0.8	65.0	42.8
7	tétrachloro-méthane	100	93	103	1.1	29.7	0.4	69.9	74.3
8	1,2,3-trichloro-propane	106	109	103	1.0	32.3	1.9	65.8	17.0
9	o-dichloro-benzène	100	92	101	1.1	31.5	0.2	68.2	157.5
10	bromo-benzène	101	102	152	1.0	21.7	0.2	78.1	108.5
11	n-octane	101	102	102	1.0	15.0	0.7	84.3	21.4

Les résultats du tableau I montrent que la concentration en 1,1,1,3,3-penta-fluorobutane (HFC-365mfc) dans la phase organique varie entre environ 9% en

poids dans le cas du tétrachloréthylène jusqu'à 30 à 40% en poids pour les autres solvants.

La concentration en fluorure d'hydrogène dans la phase organique est la plus basse dans le cas du tétrachloréthylène.

Les solvants avec lesquels on obtient un rapport HFC/HF dans la phase organique le plus élevé c'est-à-dire qui permettent d'extraire un maximum de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc) avec un minimum de fluorure d'hydrogène sont l'o-dichlorobenzène, le bromobenzène, le tétrachloréthylène, le trichloréthylène et le tétrachlorométhane.

Exemples 12 et 13

Le même mode opératoire que pour les exemples 1 à 11 a été appliqué à l'extraction du mélange HF/1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa) par le tétrachloréthylène et par l'o-dichlorobenzène mis à part que dans l'exemple 12, l'extraction a été effectuée à -12°C et le mélange a été agité pendant 15 heures, puis on l'a laissé décanter pendant 3 heures et dans l'exemple 13, l'extraction a été effectuée à -7°C et le mélange a été agité pendant 65 heures, puis on l'a laissé décanter pendant 3 heures.

Des prélèvements de liquide ont été réalisés comme pour les exemples 1 à 11 mis à part que les échantillons de liquide prélevés dans le sas ont été détendus dans un récipient contenant un mélange d'eau et de tétrachlorométhane. La composition de la phase organique présente dans le réacteur a été analysée. Les résultats de ces analyses sont repris dans le tableau II.

TAEAU II

Ex.	Solvant	Composition de départ (g)			HFC/HF au départ (g/g)	Composition de la phase organique (*) (% en poids)			HFC/HF dans la phase organique (g/g)
		HFC	HF	solv.		HFC	HF	solv.	
12	tétrachlor-éthylène	67.5	90.2	161.0	0.75	3.75	0.17	96.1	22.1
13	o-dichloro-benzène	101.1	102.3	128.7	0.99	9.5	0.2	90.3	47.5

(*) présente dans le réacteur

REVENDICATIONS

1 - Procédé de séparation de fluorure d'hydrogène de ses mélanges avec au moins un hydrofluoroalcane contenant de 3 à 6 atomes de carbone, selon lequel la séparation est effectuée par extraction au moyen d'au moins un solvant organique.

2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le solvant organique est un composé organique halogéné.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le solvant organique est choisi parmi le chloroforme, le trichloréthylène, le tétrachloréthylène, le tétrachlorométhane, le 1,2-dichloréthane, le 1,1,1-trichloréthane, le 1,1,2-trichloréthane, le 1,1-dichloro-1-fluoroéthane (HCFC-141b), le 1,1,1- ou le 1,1,2-trifluorotrichloréthane, le 1,2,3-trichloropropane, les hydrocarbures perfluorés, le bromobenzène, l'o-dichlorobenzène, le p-chlorotoluène, le p-chlorotrifluorobenzène et le 1,2-dichloro-4-trifluorobenzène et des mélanges de ces composés.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le solvant organique est choisi parmi le bromobenzène, l'o-dichlorobenzène et le tétrachloréthylène.

5 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le solvant organique est un hydrocarbure contenant de 5 à 10 atomes de carbone.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel l'hydrofluoroalcane contenant de 3 à 6 atomes de carbone est choisi parmi le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane et le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le rapport pondéral entre le solvant organique et le mélange de fluorure d'hydrogène et d'hydrofluoroalcane est compris entre 0.1 et 10.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel l'extraction est effectuée à une température comprise entre -25°C et 40°C.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'extraction est effectuée sous la pression autogène du mélange.

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel l'extraction est effectuée en présence d'un gaz inerte à une pression totale inférieure à 10 bar.

11 - Procédé selon la revendication 10, dans lequel le gaz inerte est l'azote.

12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'extraction est suivie par au moins une distillation de la phase organique et/ou de la phase HF.

2768717

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

N° d'enregistrement national

FA 547823
FR 9711975

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée
X	EP 0 601 373 A (AUSIMONT SPA) 15 juin 1994 * le document en entier * ---	1-4,7,8, 12
X	EP 0 588 676 A (ATOCHEM ELF SA) 23 mars 1994 * le document en entier * ---	1-3,7,8, 12
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7502 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E16, AN 75-02816W XP002065362 & JP 49 045 842 B (ELECTRO CHEM IND KK) * abrégé * ---	1,2,7,8, 12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 008, 29 août 1997 & JP 09 110738 A (DAIKIN IND LTD), 28 avril 1997, * abrégé * ---	1
D,A	WO 97 13719 A (ICI PLC ;EWING PAUL NICHOLAS (GB); SHIELDS CHARLES JOHN (GB); ROBE) 17 avril 1997 * page 5, ligne 4 - page 6, ligne 10 * * revendications * ---	1
E	WO 97 49656 A (SHIBANUMA TAKASHI ;NAKADA TATSUO (JP); DAIKIN IND LTD (JP); KITANO) 31 décembre 1997 * le document en entier * -----	1-12

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)

C01B
C07C

Date d'achèvement de la recherche: 19 mai 1998

Examinateur: Van der Poel, W

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)