



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006432A3

NUMERO DE DEPOT : 09201057

Classif. Internat. : C07C

Date de délivrance le : 23 Aout 1994

---

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 02 Décembre 1992 à 11H15 à l'Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)  
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : MARCKX Frieda, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PURIFICATION DE 1,1-DIFLUOROETHANE.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 23 Aout 1994  
PAR DELEGATION SPECIALE :

G. DE CUYPERE  
Secrétaire d'administration

Procédé de purification de 1,1-difluoroéthane

La présente invention se rapporte à la purification du 1,1-difluoroéthane. Elle concerne plus particulièrement un procédé de purification de 1,1-difluoroéthane brut en chlorure de vinyle.

5 Le 1,1-difluoroéthane présente un intérêt particulier comme substitut de certains chlorofluorocarbures, en particulier comme substitut du dichlorodifluorométhane (CFC-12).

Le 1,1-difluoroéthane peut être préparé par réaction de chlorure de vinyle avec du fluorure d'hydrogène, tel qu'il est décrit dans le brevet BE-766395 au nom de SOLVAY. Dans un tel  
10 procédé, à la sortie du réacteur d'hydrofluoration, le mélange de produits réactionnels contient, outre du 1,1-difluoroéthane, du chlorure d'hydrogène provenant de l'élimination de l'atome de chlore du composé de départ, du chlorure de vinyle et du fluorure  
15 d'hydrogène non transformés, éventuellement des diluants inertes, ainsi que divers sous-produits en faibles quantités, principalement un peu de 1-chloro-1-fluoroéthane et de fluorure de vinyle. Bien que l'on travaille habituellement avec un excès de fluorure d'hydrogène par rapport au chlorure de vinyle, il  
20 subsiste toujours du chlorure de vinyle 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 chlorure de vinyle et le 1,1-difluoroéthane est  
25 très difficilement réalisable par distillation. Ces deux composés présentent en effet des points d'ébullition relativement proches (-13,4 °C pour le chlorure de vinyle et -25 °C pour le 1,1-difluoroéthane). Il y a donc lieu d'éliminer le chlorure de vinyle du 1,1-difluoroéthane avant utilisation de celui-ci.

La présente invention a pour objet un procédé de purification du 1,1-difluoroéthane qui permette d'en éliminer efficacement le chlorure de vinyle.

L'invention concerne dès lors un procédé de purification de  
5 1,1-difluoroéthane brut, qui se caractérise en ce qu'on met ledit 1,1-difluoroéthane brut en contact avec un charbon actif.

Par 1,1-difluoroéthane brut, on entend désigner du 1,1-difluoroéthane contaminé par du chlorure de vinyle. La teneur en chlorure de vinyle dans le 1,1-difluoroéthane brut est généralement supérieure à 20 ppm. Le plus souvent, elle dépasse 50 ppm,  
10 voire 100 ppm. En principe, le 1,1-difluoroéthane brut soumis au procédé selon l'invention peut contenir des quantités importantes de chlorure de vinyle, par exemple, de l'ordre de quelques pourcents en poids. En pratique, principalement pour des raisons économiques, le 1,1-difluoroéthane brut ne contient habituellement pas plus de 10.000 ppm de chlorure de vinyle. Le 1,1-difluoroéthane brut peut en outre contenir d'autres impuretés,  
15 telles que du chlorure d'hydrogène, du fluorure d'hydrogène, du fluorure de vinyle et du 1-chloro-1-fluoroéthane. La quantité totale de ces autres impuretés ne dépasse généralement pas 1 % en poids du 1,1-difluoroéthane brut. Le plus souvent, cette quantité est inférieure à 0,5 % en poids. Ces autres impuretés qui peuvent être présentes dans le 1,1-difluoroéthane brut proviennent habituellement du procédé de fabrication du 1,1-difluoroéthane par  
20 réaction de chlorure de vinyle avec du fluorure d'hydrogène. Elles peuvent être séparées aisément du 1,1-difluoroéthane, par exemple par distillation.

Le procédé selon l'invention doit être effectué à une température adéquate, généralement d'environ -25 °C à environ +100 °C.  
30 Il est de préférence réalisé à une température d'environ -15 °C à environ +60 °C. De manière particulièrement préférée, il est réalisé à une température de -10 °C à +20 °C. Le procédé selon l'invention doit être réalisé à une pression convenable, généralement d'environ 50 kPa à environ 2000 kPa. De préférence, on  
35 travaille à une pression d'environ 100 kPa à environ 1000 kPa.

La nature du charbon actif utilisé dans le procédé selon

l'invention n'apparaît pas critique. Les charbons actifs classiquement utilisés pour l'adsorption de vapeurs ou de liquides peuvent être mis en oeuvre. De bons résultats ont été obtenus dans le procédé selon l'invention avec différents charbons actifs, présentant une surface spécifique élevée, supérieure à 500 m<sup>2</sup>/g, de préférence au moins égale à 750 m<sup>2</sup>/g. Généralement, la surface spécifique du charbon actif ne dépasse pas 2000 m<sup>2</sup>/g. De bons résultats ont été obtenus avec des charbons actifs présentant une surface spécifique ne dépassant pas 1500 m<sup>2</sup>/g.

Le charbon actif est mis en oeuvre à l'état d'une poudre de particules dont la granulométrie optimum dépend des conditions dans lesquelles le procédé est mis en oeuvre. De manière générale, on sélectionne un charbon actif dont le diamètre des particules varie d'environ 0,1 mm à 10 mm. On travaille de préférence avec des particules de diamètre inférieur ou égal à 3 mm. De manière particulièrement préférée, on utilise des particules de diamètre inférieur ou égal à 1,5 mm. Par ailleurs, on préfère utiliser un charbon actif dont les particules ont un diamètre supérieur ou égal à 0,2 mm. De très bons résultats ont été obtenus avec un charbon actif de granulométrie 0,25-1 mm.

La mise en contact entre le 1,1-difluoroéthane brut et le charbon actif peut être réalisée suivant différentes techniques bien connues de l'homme du métier, dans tout appareillage adéquat. On peut opérer en lit fluidisé, mais on préfère généralement disposer le charbon actif sous la forme d'un lit fixe de particules, que l'on fait traverser par un courant du 1,1-difluoroéthane brut à épurer. Ce courant peut être liquide ou gazeux.

Lorsque l'on effectue le procédé en phase gazeuse, on réalise un temps de contact entre le 1,1-difluoroéthane brut et le charbon actif d'au moins 1 s. De préférence, on travaille avec un temps de contact supérieur à 2 s. De bons résultats ont été obtenus avec un temps de contact supérieur ou égal à environ 3 s. En principe, on peut travailler avec un temps de contact très long, par exemple de plusieurs minutes. En pratique, pour des raisons d'efficacité, on travaille généralement avec un temps de contact inférieur à 1 minute, de préférence inférieur ou égal à environ 30 s.

Lorsque l'on effectue le procédé en phase liquide, on réalise un temps de contact entre le 1,1-difluoroéthane brut et le charbon actif d'au moins environ 2 minutes. De préférence, on travaille avec un temps de contact supérieur à environ 5 minutes. En principe, on peut travailler avec un temps de contact très long, par exemple de 120 minutes. En pratique, on travaille généralement avec un temps de contact inférieur à 60 minutes, de préférence inférieur ou égal à environ 30 minutes.

Lorsque le procédé est mis en oeuvre en lit fixe, le temps de contact est défini comme le rapport du volume du lit de charbon actif au débit volumique du courant de 1,1-difluoroéthane brut. Lorsque le procédé est mis en oeuvre en lit fluidisé, le temps de contact est défini comme le rapport du volume de la cuve contenant le charbon actif au débit volumique du courant de 1,1-difluoroéthane brut.

A l'issue du procédé, le charbon actif peut être régénéré par chauffage à température modérée, par exemple de 100 à 250 °C, sous un courant gazeux, par exemple sous azote, ou sous pression réduite.

Le procédé selon l'invention s'applique à toute composition brute de 1,1-difluoroéthane contaminé par du chlorure de vinyle. Elle trouve une application particulière pour la purification du 1,1-difluoroéthane obtenu par réaction entre le chlorure de vinyle et le fluorure d'hydrogène.

Le procédé selon l'invention permet d'épurer du 1,1-difluoroéthane brut, jusqu'à obtenir une teneur résiduelle en chlorure de vinyle inférieure à 20 ppm en poids. Moyennant une simple optimisation des différents paramètres opératoires, une teneur résiduelle en chlorure de vinyle encore plus faible, de l'ordre de 5 à 10 ppm ou moins est accessible par le procédé selon l'invention.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

#### Exemples 1 à 4

Dans une colonne en verre de 15 cm<sup>3</sup> (longueur = 12,5 cm; diamètre = 1.25 cm), maintenue à 25°C à la pression atmosphérique, on a placé un lit de charbon actif préalablement

séché à 150 °C sous courant d'azote, puis sous vide, durant 24 h. On a fait passer sur le charbon actif un courant gazeux de 1,1-difluoroéthane brut constitué d'un mélange synthétique de 1,1-difluoroéthane (HFA-152a) et de chlorure de vinyle (VC),  
5 contenant 3 050 mg de VC par kg. L'effluent épuré a été analysé par chromatographie en phase gazeuse en ligne (limite de détection du VC : 20 mg/kg) et l'essai a été poursuivi jusqu'à saturation du charbon actif en VC (teneur en VC dans le courant gazeux à l'entrée = teneur en VC dans le courant gazeux à la  
10 sortie). Le débit du courant gazeux au cours de l'essai a été mesuré au moyen d'un compteur à gaz placé à la sortie de la colonne. En fin d'essai, le charbon actif a été pesé pour déterminer, par différence avec le poids du charbon actif avant essai, la quantité totale de VC et de HFA-152a adsorbée. Cette  
15 quantité exprimée en g/kg de charbon actif (C.A.) correspond à la capacité d'adsorption totale (HFA-152a + VC). La capacité d'adsorption en VC du charbon actif a été déterminée sur base des analyses par chromatographie en phase gazeuse réalisées en ligne. Le tableau 1 rassemble les résultats des exemples 1 à 4 réalisés  
20 à une température de 25 °C et un temps de séjour de 13 à 15 s avec 4 charbons actifs différents. Dans l'exemple 1, on a mis en oeuvre du charbon NORIT<sup>®</sup> PK de la firme NORIT. Dans les exemples 2 à 4, on a utilisé respectivement du charbon actif CALGON PCB<sup>®</sup>, du charbon actif CALGON CPG<sup>®</sup> et du charbon  
25 actif CALGON OL<sup>®</sup> de la société CALGON. Outre la capacité d'adsorption en VC et la capacité d'adsorption totale, ce tableau reprend également la teneur résiduelle minimale en VC ([VC] min) qu'il a été possible d'atteindre durant l'essai dans le courant gazeux après passage sur le charbon actif, ainsi qu'une  
30 estimation de la sélectivité d'adsorption du VC, exprimée en % et correspondant au rapport de la capacité d'adsorption en VC à la capacité d'adsorption totale (VC/totale).

TABLEAU 1

Ex.	Charbon actif (C.A.)	Granulométrie (mm)	Temps de séjour (s)	[VC] min (mg/kg)	Capacité d'adsorption (g/kg C.A.)		VC/ totale (%)
					VC	totale VC+HFA-152a	
1	Norit PK	0,25-1	17	< 20	14.9	240	6.2
2	Calgon PCB	2,4-4,8	15	50	12	350	3.4
3	Calgon CPG	0,4-1,7	15	30	10.2	300	3.4
4	Calgon OL	0,3-0,85	13	40	10	320	3.1

Dans ces essais, il a été possible d'éliminer sélectivement le VC contenu dans le HFA-152a brut, jusqu'à atteindre une teneur résiduelle en VC inférieure à 20 ppm.

Exemples 5 et 6

5

L'exemple 1 a été répété avec des charbons actifs NORIT PK de différentes granulométries. Les résultats de ces essais, réalisés à température ambiante, sont rassemblés dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Exemple	Granulométrie (mm)	Temps de séjour (s)	[VC] min (mg/kg)	Capacité d'adsorpt. (g/kg C.A.)	
				VC	Totale
5	1 - 3	13	60-70	14.4	175
6	3 - 5	12	70	14.5	220

10

Les résultats repris dans le tableau 2 ne montrent aucune différence significative de capacité d'adsorption entre les différentes granulométries. Toutefois, la comparaison de ces exemples avec l'exemple 1 montre que les fines granulométries

(inférieures à 1 mm) permettent d'atteindre une teneur résiduelle en VC nettement plus basse que les granulométries plus larges.

Exemples 7 à 10

5 Ces exemples servent à illustrer l'influence de la température sur l'efficacité du procédé. A cet effet, l'exemple 1 a été répété à différentes températures. Les résultats de ces essais sont rassemblés dans le tableau 3.

TABLEAU 3

Exemple	Température (°C)	Temps de séjour (s)	[VC] min (mg/kg)	Capacité d'adsorpt. (g/kg C.A.)		VC/ totale (%)
				VC	Totale	
7	- 10	16	< 25	23.4	270	11.5
8	0	14	< 25	20.3	245	8.3
9	50	14	50	9.7	170	5.7
10	75	14	125	7.1	140	5.1

10 On constate qu'un abaissement de la température conduit à une augmentation de la capacité d'adsorption totale et, de manière surprenante, à une augmentation relativement plus importante de la capacité d'adsorption en VC, ce qui se traduit par une augmentation de la sélectivité pour le VC.

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

1 - Procédé de purification de 1,1-difluoroéthane brut en chlorure de vinyle caractérisé en ce qu'on met ledit 1,1-difluoroéthane brut en contact avec un charbon actif.

5 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le 1,1-difluoroéthane brut contient de 100 à 10.000 ppm en poids de chlorure de vinyle.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on opère à une température d'environ -25 °C à environ +100 °C.

10 4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on opère à une température au maximum égale à 60 °C.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on opère à une pression d'environ 50 kPa à environ 2000 kPa.

15 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on dispose le charbon actif sous la forme d'un lit fixe de particules, que l'on fait traverser par le 1,1-difluoroéthane brut.

20 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on met le 1,1-difluoroéthane brut à l'état liquide en contact avec le charbon actif pendant un temps d'environ 2 minutes à environ 120 minutes.

25 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on met le 1,1-difluoroéthane brut à l'état gazeux en contact avec le charbon actif pendant un temps d'environ 3 s à environ 30 s.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on sélectionne un charbon actif dont le diamètre des particules varie de 0,2 à 3 mm.

09201057

9

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le 1,1-difluoroéthane brut provient de la réaction entre du chlorure de vinyle et du fluorure d'hydrogène.



Office européen  
des brevets

### RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numero de la demande  
nationale

BE 9201057  
BO 4009

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 370 688 (E.I. DU PONT DE NEMOURS) * revendications * -----	1-10	C07C17/38 C07C19/08
A	EP-A-0 433 129 (ATOCHEM) * le document en entier * -----	1-10	
A	DE-A-2 215 019 (SOLVAY & CIE.) * le document en entier * -----	10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C07C
		Date d'achèvement de la recherche 05 AOUT 1993	Examineur ZERVAS B.
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : arrière-plan technologique  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  .....  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1

EPO FORM 1503 (3.12.92) (P0448)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 9201057  
BO 4009

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

05/08/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0370688	30-05-90	AU-B- 626349	30-07-92
		AU-A- 4540289	31-05-90
		CA-A- 2003039	22-05-90
		JP-A- 2223534	05-09-90
EP-A-0433129	19-06-91	US-A- 4950816	21-08-90
		JP-A- 3258735	19-11-91
DE-A-2215019	02-11-72	GB-A- 1343001	10-01-74
		NL-A- 7204766	31-10-72
		US-A- 3862995	28-01-75