

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 540 102

②① N° d'enregistrement national :

83 01837

⑤① Int Cl³ : C 07 C 31/38, 29/64.

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 2 février 1983.

③③ Priorité

⑦① Demandeur(s) : SOLVAY & CIE, société anonyme. — BE.

⑦② Inventeur(s) : André Lecloux et Franz Legrand.

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 31 du 3 août 1984.

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ Procédé pour l'obtention du 2,2,2-trifluoroéthanol.

⑤⑦ Le 2,2,2-trifluoroéthanol est obtenu par oxydation cataly-
tique du 1,1-difluoroéthylène.

Le 2,2,2-trifluoroéthanol ainsi obtenu est utilisé comme sol-
vant ou comme intermédiaire de synthèse.

FR 2 540 102 - A1

D

-1-

Procédé pour l'obtention du 2,2,2-trifluoroéthanol

La présente invention concerne un procédé pour l'obtention du 2,2,2-trifluoroéthanol à partir de 1,1-difluoroéthylène et d'un oxydant tel que l'oxygène.

Il est connu par les publications soviétiques Izv. Akad. Nauk., SSSR, Ser Khim, 1968 (3) pages 554-558 et Dokl. Akad. Nauk., SSSR, 1966, 166 (3) pages 602-603 résumées respectivement dans Chemical Abstracts 1968, 63 n° 18477v et Chemical Abstracts 1966, 64, page 12534 (c) que des 2,2,2-trihalogénoéthanol, répondant à la formule



dans laquelle X_1 et X_2 sont identiques ou différents et représentent le fluor ou le chlore, peuvent être obtenus par hypofluoration en présence d'un oxydant des 1,1-dihalogénoéthylènes de formule $CX_1X_2=CH_2$. Ces publications enseignent que pour obtenir en particulier du 2,2,2-trifluoroéthanol, on additionne lentement et selon des proportions bien définies du 1,1-difluoroéthylène à un mélange maintenu à $-78^\circ C$ contenant en proportions également bien définies de l'acide fluorhydrique anhydre, de l'éther absolu et du trioxyde de chrome (CrO_3). L'emploi de permanganate de potassium ($KMnO_4$) comme oxydant y est également enseigné.

Ce procédé d'obtention des 2,2,2-trihalogénoéthanol $CX_1X_2F-CH_2OH$ et notamment du 2,2,2-trifluoroéthanol pose de sérieuses difficultés lorsqu'on envisage son exploitation industrielle. En effet, il y est fait usage d'acide fluorhydrique anhydre, ce qui impose de recourir à des matériaux coûteux résistant à la corrosion et il est nécessaire d'opérer à très basse température.

La présente invention permet d'éviter les inconvénients précités et fournit un procédé permettant d'opérer selon des conditions plus économiques et dans des matériaux habituellement mis en oeuvre au stade industriel. De plus, l'invention fournit un procédé exploitable en continu.

-2-

L'invention concerne à cet effet un procédé pour l'obtention de 2,2,2-trifluoroéthanol à partir de 1,1-difluoroéthylène à l'intervention notamment d'un oxydant dans lequel on fait réagir le 1,1-difluoroéthylène avec un oxydant en présence d'un catalyseur d'oxydation.

Dans le procédé selon l'invention, on peut utiliser un oxydant quelconque mais habituellement on utilise un oxydant choisi parmi les oxydants couramment utilisés pour oxyder des dérivés hydrocarbonés quelconques et en particulier pour oxyder des dérivés éthyléniquement insaturés en dérivés alcanols correspondants. Généralement, on choisit l'oxydant parmi des corps ne contenant que de l'oxygène tels que l'oxygène atomique, l'oxygène moléculaire, l'ozone ou encore parmi des oxydants organiques tels que des peroxydes organiques et des peracides comme l'acide peracétique et l'acide performique ou encore parmi des oxydants inorganiques tels que le peroxyde d'hydrogène, les oxydes et les peroxydes métalliques, les sels comme des permanganates et des perchromates métalliques. De préférence, on utilise comme oxydant l'oxygène atomique, l'oxygène moléculaire et l'ozone. On a obtenu les meilleurs résultats en utilisant l'oxygène moléculaire.

Dans le procédé selon l'invention, on peut mettre en oeuvre tous les catalyseurs habituellement utilisés dans les réactions catalytiques d'oxydation et notamment les catalyseurs d'oxydation choisis parmi les métaux ou les dérivés métalliques tels que les oxydes, les halogénures et les carboxylates. Généralement on opère avec des métaux ou dérivés de ces métaux des Groupes Ib, IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIIIb, du tableau périodique des éléments de la classification internationale des éléments (Handbook of Chemistry and Physics, 51st edition, 1970-1971). De préférence on utilise les métaux des Groupes Ib, IIb, IIIb, IVb et Vb ou les oxydes correspondants. On a obtenu les meilleurs résultats en utilisant l'argent comme catalyseur d'oxydation.

Les catalyseurs d'oxydation selon l'invention peuvent être utilisés tels quels ou associés à d'autres matériaux agissant comme supports. Généralement, on les utilise en association avec un support. Dans ce cas, les supports sont choisis de manière à

-3-

conférer aux catalyseurs d'oxydation l'amélioration d'une ou de plusieurs de leurs caractéristiques telles que la résistance mécanique, la dimension des particules et leur distribution, le volume poreux, la surface spécifique, l'activité catalytique, la productivité catalytique, la sélectivité.

A cet effet, tous les matériaux couramment utilisés comme supports de catalyseurs peuvent être utilisés, c'est-à-dire par exemple les métaux, les oxydes de métaux, les dérivés oxydés des métalloïdes et de terres rares, les terres de diatomées, la pierre ponce, les bentonites, les charbons actifs, les gels de silice. De préférence, les supports sont choisis parmi les oxydes des éléments des Groupes IIa, IIIa et IVa du tableau périodique des éléments. Des supports convenant bien sont les oxydes d'aluminium ou aluminés. Parmi ceux-ci, on sélectionne avantageusement ceux ayant une surface spécifique inférieure à $5 \text{ m}^2/\text{g}$ et en particulier ceux de surface spécifique inférieure à $1 \text{ m}^2/\text{g}$. De bons résultats ont été obtenus avec des surfaces spécifiques comprises entre 0,01 et $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Les supports tout particulièrement préférés sont les aluminés de type alpha.

On obtient de bons résultats lorsque le support sélectionné est une alumine se présentant sous la forme de petits granules, poreux ou non, de diamètre moyen compris entre 0,005 et 5 cm. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des grains d'alumine de diamètre moyen compris entre 0,01 et 0,5 cm.

Le catalyseur d'oxydation peut être associé au support en toutes proportions. Lorsque l'on opère avec de l'argent supporté sur une alumine de type alpha, généralement on réalise une proportion comprise entre 0,1 et 100 g d'argent par 100 g d'alumine de type alpha. De préférence on choisit une proportion comprise entre 1 et 50 g d'argent par 100 g d'alumine de type alpha.

Dans le mode d'exécution du procédé selon l'invention qui consiste à utiliser comme catalyseur d'oxydation de l'argent supporté sur une alumine de type alpha, on a constaté que la pureté de l'alumine alpha a une grande importance. Il est donc avantageux de choisir une alumine de type alpha aussi pure que possible. De

-4-

préférence, on choisit une alumine de type alpha contenant moins de 2 % en poids d'impuretés et en particulier d'impuretés contenant des métaux tels que le fer. De manière avantageuse, on choisit une alumine de type alpha contenant moins de 0,6 % en poids de fer par rapport au poids d'aluminium contenu dans l'alumine. De manière particulièrement avantageuse, on choisit une alumine de type alpha contenant moins de 0,2 % en poids de fer par rapport à la teneur en aluminium de l'alumine.

Le catalyseur d'oxydation peut être incorporé au support selon toutes les techniques connues et notamment par imprégnation, précipitation, coprécipitation, mélange mécanique, adsorption en phase vapeur ou liquide et vaporisation. Lorsque l'on opère avec de l'argent et une alumine de type alpha, une exécution ayant donné de bons résultats consiste à d'abord imprégner l'alumine de type alpha avec une solution comprenant un solvant (tel que l'eau), un sel d'argent dissous dans ce solvant, une base azotée (telle que l'ammoniac et les amines) et un réducteur organique (tel que le formaldéhyde et certaines amines organiques), à ensuite éliminer le solvant et à enfin soumettre le solide obtenu à un traitement thermique. Les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque l'imprégnation de l'alumine de type alpha est réalisée en présence d'agents chimiques, aussi appelés promoteurs, permettant d'améliorer la dispersion de l'argent dans l'alumine de type alpha et le maintien de cet état dispersé au cours du temps. Des exemples de tels promoteurs sont des sels ou composés basiques dérivés de métaux alcalins ou alcalino-terreux tels que l'hydroxyde de sodium ou de potassium ainsi que les acétates de ces mêmes métaux.

Dans le procédé selon l'invention, on peut opérer en phase liquide ou en phase gazeuse et en présence ou non de diluants. Par diluants, on entend désigner des composés chimiquement inertes dans la réaction d'obtention du 2,2,2-trifluoroéthanol du procédé selon l'invention. Pour le procédé opéré en phase liquide, il s'agit de solvants inorganiques ou organiques tels que les solvants halogénés comme le tétrachlorure de carbone. Pour le procédé opéré en phase gazeuse, il s'agit des gaz tels que l'azote ou l'anhydride carbonique.

-5-

Habituellement, on opère en phase gazeuse en présence ou en l'absence de diluant. On peut disposer le catalyseur d'oxydation en lit fluide ou en lit fixe. De bons résultats ont été obtenus en opérant en phase gazeuse en disposant le catalyseur d'oxydation en lit
5 fixe.

Dans le procédé selon l'invention, on peut en principe faire réagir le 1,1-difluoroéthylène et l'oxydant en toutes proportions. Toutefois lorsque l'on opère en phase gazeuse, certains mélanges de 1,1-difluoroéthylène et d'oxydant dénomés ci-après "mélanges réaction-
10 nels" peuvent être explosifs et il convient de déterminer pour chaque composition du mélange réactionnel, les limites d'explosibilité de façon à définir des conditions d'obtention de 2,2,2-trifluoroéthanol ne présentant que peu ou pas de risque d'explosion. Ainsi lorsqu'on opère avec un mélange réactionnel comprenant du 1,1-di-
15 fluoroéthylène et de l'oxygène moléculaire non dilué, on observe la formation de mélanges réactionnels explosifs dès que, aux températures et pressions décrites dans les exemples, le mélange réactionnel contient plus de 10 % en volume d'oxygène moléculaire. Il est toutefois évident que les compositions explosives du mélange réaction-
20 nel sont fonction non seulement de la température et de la pression mais également de la présence ou non d'autres composés tels que les diluants cités ci-avant.

On a constaté que, dans le procédé selon l'invention, la température de réaction est fonction de la nature de l'oxydant et du catalyseur d'oxydation mis en oeuvre et est différente selon que
25 l'on effectue la réaction en phase liquide ou en phase gazeuse. Lorsqu'on opère en phase gazeuse avec de l'oxygène moléculaire et avec un catalyseur d'oxydation constitué d'argent supporté sur une alumine de type alpha, on choisit habituellement une température comprise entre 150 et 350°C. On a obtenu les meilleurs résultats
30 lorsque la température a été choisie entre 250 et 300°C.

Dans le procédé selon l'invention, on applique une pression qui est différente selon que l'on opère en phase liquide ou en phase gazeuse. En phase gazeuse, on préfère pour des raisons de
35 productivité, appliquer une pression partielle en 1,1-difluoro-

-6-

éthylène aussi élevée que possible. Habituellement les pressions appliquées se situent entre la pression atmosphérique et 100 bars. Au laboratoire, on a obtenu de bons résultats quand la pression appliquée était d'environ 10 bars.

5 On a constaté que les catalyseurs d'oxydation selon l'invention peuvent être utilisés pendant des durées de réaction relativement longues sans que leur activité en soit sensiblement affectée, et le procédé selon l'invention peut dès lors être exploité en continu ou en discontinu.

10 L'appareillage pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention n'exige aucune exécution ni aucun matériau particulier. Tout appareillage dans lequel on peut appliquer les températures et pressions citées ci-avant permettant l'évacuation des calories exédentaires, peut convenir.

15 Le 2,2,2-trifluoroéthanol obtenu par le procédé selon l'invention peut être utilisé tel quel ou après séparation du mélange réactionnel et sous-produits éventuels obtenus, dans toutes les applications connues de ce produit et notamment comme solvant des polymères fluorés ou comme réactif pouvant être oxydé dans le but
20 d'obtenir l'aldéhyde ou l'acide correspondant.

L'invention est illustrée par les exemples décrits ci-après.

Exemple 1

1 - Préparation du catalyseur

25 Dans un ballon de 250 cm³, on introduit 8 g d'acétate d'argent dissous dans 8 cm³ de NH₄OH.13N. On ajoute à la solution, 50 mg de sodium sous forme d'acétate de soude, 0,5 mg de potassium sous forme d'hydroxyde de potassium et 1,2 ml de triéthanolamine, sous agitation. Après homogénéisation, on imprègne avec cette solution
30 120 g d'alumine du type alpha, contenant moins de 0,1 % en poids de fer, ayant une surface spécifique de 0,3 m²/g et un diamètre moyen des granules de 0,25 mm. Ce mélange est chauffé en étuve à 100°C pendant 2 h. Ensuite, le solide récupéré est chauffé sous courant d'azote à 300°C pendant 4 h. Le catalyseur obtenu contient 4 % en poids d'argent finement divisé supporté sur l'alumine de type alpha.

-7-

2 - Réaction d'oxydation

5 cm³ de catalyseur préparé comme décrit ci-dessus sont disposés en lit fixe dans un réacteur tubulaire constitué par un tube en acier inoxydable d'un diamètre de 3/8" et sont chauffés à 280°C.

- 5 On fait passer sur ce catalyseur en continu avec un débit de 15 cm³ Normaux/min. un mélange gazeux constitué de 90 % en volume de 1,1-difluoroéthylène et de 10 % en volume d'oxygène moléculaire sous une pression de 8 bars. Comme signalé plus haut, la proportion du mélange 1,1-difluoroéthylène et oxygène est choisie de manière à
- 10 former un mélange non explosif. A la sortie du tube les différents constituants du mélange réactionnel sont dosés directement par chromatographie en phase vapeur. Les constituants dosés au cours du temps sont repris au tableau ci-après.

TABEAU

Constituant en % vol.	Temps en heures							
	1,5	3	4,5	6	7,5	9	10,5	12
O ₂	1,5	1,4	1,2	1,3	1,3	1,5	1,7	2,0
1,1-difluoro- éthylène	85,9	85,7	85,6	85,4	85,5	85,6	85,5	85,5
2,2,2-tri- fluoroéthanol	5,9	6,0	6,1	6,1	6,1	5,9	5,7	5,4
CO ₂	7,0	6,9	7,0	6,9	6,8	6,6	6,5	6,2

- 15 Dans cet exemple, la sélectivité en trifluoroéthanol par rapport au 1,1-difluoroéthylène consommé est constante et voisine de 65 %. Le CO₂ est le sous-produit principal.

Exemple 2

1 - Préparation du catalyseur

- 20 Le catalyseur a été préparé comme décrit à l'exemple 1 excepté que les quantités de sels d'argent, de sodium et de potassium mises en oeuvre ont été doublées.

-8-

2 - Réaction d'oxydation

Les conditions opératoires sont identiques à celles décrites à l'exemple 1, mais l'on fait passer en continu sur le catalyseur, avec un débit de $30 \text{ cm}^3 \text{ N/min.}$, un mélange gazeux constitué de
 5 (90 - X) % en volume de 1,1-difluoroéthylène, de 10 % en volume d'oxygène et de X % en volume de CO_2 , sous une pression totale de 8 bars.

Le tableau ci-dessous donne pour différents mélanges les teneurs respectives en 2,2,2-trifluoroéthanol après 3 h de réaction
 10 (ramenées à une même pression partielle initiale en 1,1-difluoroéthylène), la teneur trouvée pour le mélange exempt de CO_2 étant prise égale à 1.

TABEAU

X	2,2,2-trifluoroéthanol
0	1
11	0,98
19	0,95
50	0,95

Dans tous les cas, la sélectivité en 2,2,2-trifluoroéthanol
 15 par rapport au 1,1-difluoroéthylène consommé est voisine de 65 %. Le CO_2 est le sous produit principal. Cet exemple montre que la présence d'un diluant tel que l'anhydride carbonique n'affecte pas la réaction et que la productivité est proportionnelle à la pression partielle de 1,1-difluoroéthylène.

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

1 - Procédé pour l'obtention du 2,2,2-trifluoroéthanol à partir du 1,1-difluoroéthylène à l'intervention notamment d'un oxydant, caractérisé en ce qu'on fait réagir le 1,1-difluoroéthylène
5 avec un oxydant en présence d'un catalyseur d'oxydation.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un oxydant choisi parmi l'ozone, l'oxygène atomique et l'oxygène moléculaire.

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on
10 utilise l'oxygène moléculaire.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur d'oxydation choisi parmi les métaux ou leurs dérivés.

5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on
15 utilise un métal ou un oxyde de ce métal appartenant aux Groupes Ib, IIb, IIIb, IVb ou Vb du tableau périodique des éléments.

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on utilise l'argent.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6,
20 caractérisé en ce que le catalyseur d'oxydation est associé à un support.

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le support est un oxyde d'un élément des Groupes IIa, IIIa ou IVa du tableau périodique des éléments.

9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le
25 support est de l'oxyde d'aluminium de type alpha.

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on opère en phase gazeuse.