



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1005679A3

NUMERO DE DEPOT : 09200164

Classif. Internat. : C07C

Date de délivrance le : 14 Décembre 1993

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 17 Février 1992 à 11H00 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 : MEYERS Liliane, 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 POUR LA PREPARATION DE 1,1-DIFLUORO-2-CHLOROETHYLENE AU DEPART DE 1,1-DIFLUORO-1,2,2-TRICHLOROETHANE.

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) demandeur(s).

Bruxelles, le 14 Décembre 1993
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur.

Procédé pour la préparation de 1,1-difluoro-2-chloroéthylène au départ de 1,1-difluoro-1,2,2-trichloroéthane.

La présente invention concerne un procédé pour la préparation de 1,1-difluoro-2-chloroéthylène au départ de 1,1-difluoro-1,2,2-trichloroéthane.

Le 1,1-difluoro-2-chloroéthylène est un monomère intéressant
5 pour la fabrication de polymères, homo- et copolymères chloro-
fluorés et comme intermédiaire pour la préparation d'autres
composés fluorés et chlorofluorés.

Dans la demande de brevet européen EP-A-0 253 410 au nom de
AUSIMONT, on décrit la préparation de fluoroéthylènes et de
10 chlorofluoroéthylènes par réaction en phase gazeuse de chloro-
fluoroéthanés en présence d'hydrogène à l'intervention de cata-
lyseurs supportés sur carbone constitués de palladium, de nickel,
de chrome, de cobalt, de platine, de cuivre ou de leurs mélanges,
la préférence étant donnée au palladium et au nickel. Toutefois,
15 l'application de ce procédé au départ de 1,1-difluoro-1,2,2-
trichloroéthane n'est pas mentionnée. Le 1,1-difluoro-2-chloro-
éthylène est par contre obtenu au départ de difluorotétra-
chloroéthane.

La présente invention a pour but de fournir un procédé pour
20 la préparation de 1,1-difluoro-2-chloroéthylène avec un taux de
transformation de 1,1-difluoro-1,2,2-trichloroéthane et une
sélectivité en 1,1-difluoro-2-chloroéthylène particulièrement
intéressants.

A cet effet, l'invention concerne un procédé pour la
25 préparation de 1,1-difluoro-2-chloroéthylène par réaction en
phase gazeuse de 1,1-difluoro-1,2,2-trichloroéthane en présence
d'hydrogène et d'une composition catalytique comprenant un
support à base de carbone sur lequel sont déposés du cuivre et au
moins un métal du groupe VIII du tableau périodique des éléments.

30 Le procédé selon l'invention offre d'excellents résultats se

traduisant notamment par un taux de transformation de
1,1-difluoro-1,2,2-trichloroéthane très élevé et une sélectivité
élevée en 1,1-difluoro-2-chloroéthylène. Ce procédé est
également aisé à mettre en oeuvre et offre une bonne stabilité de
5 la composition catalytique.

Parmi les métaux du groupe VIII du tableau périodique des
éléments, utilisables seuls ou en mélange, on donne la préférence
au ruthénium, au rhodium, à l'irridium, au platine et au
palladium et plus particulièrement encore à l'irridium, au
10 platine et au palladium. Les métaux du groupe VIII du tableau
périodique des éléments tout particulièrement préférés sont le
platine et le palladium. Les meilleurs résultats sont obtenus
avec le palladium.

Le procédé selon l'invention met en oeuvre une composition
15 catalytique qui comprend généralement au moins 0,05 % en poids de
métal du groupe VIII du tableau périodique des éléments, par
rapport au poids total de la composition catalytique. De
préférence, elle en comprend au moins 1 %. Par ailleurs, la
composition catalytique mise en oeuvre ne comprend habituellement
20 pas plus de 10 % en poids de métal du groupe VIII du tableau
périodique des éléments, par rapport au poids total de la
composition catalytique. De préférence, elle n'en comprend pas
plus de 5 %.

Le procédé selon l'invention met en oeuvre une composition
25 catalytique qui comprend généralement au moins 0,1 % en poids de
cuivre par rapport au poids total de la composition catalytique.
De préférence, elle comprend au moins 1 % en poids de cuivre. Par
ailleurs, on n'excède habituellement pas 50 % en poids de cuivre,
par rapport au poids total de la composition catalytique. De
30 préférence, on ne dépasse pas 30 %.

Le rapport en poids entre le cuivre et le métal du groupe
VIII du tableau périodique des éléments dans la composition
catalytique peut varier dans de larges limites. Le plus souvent,
il est d'au moins 0,1 sans excéder 20. On travaille avanta-
35 geusement avec un rapport d'au moins 0,4. De préférence, on ne
dépasse pas un rapport de 10.

Le cuivre et le métal (ou les métaux) du groupe VIII du tableau périodique des éléments sont généralement mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention sous forme de composés organiques ou inorganiques. Comme composés organiques utilisables, on
5 peut mentionner les carboxylates, les alcoolates et les acétyl-acétonates qui contiennent de 1 à 10 atomes de carbone. Comme composés inorganiques utilisables, on peut mentionner les halogénures, les hydroxydes et les nitrates et plus particulièrement, les halogénures et les hydroxydes. De manière
10 avantageuse, on choisit les chlorures, fluorures et hydroxydes. On obtient d'excellents résultats avec les chlorures.

Le support à base de carbone est généralement constitué de charbon actif ayant un important volume poreux. Le plus souvent, ce volume poreux est compris entre 0,1 et 2 cm³/g. Il est de
15 préférence compris entre 0,2 et 1 cm³/g.

La surface spécifique du support à base de carbone est généralement comprise entre 10 et 1.500 m²/g.

Le procédé selon l'invention met en oeuvre une composition catalytique qui peut être obtenue par imprégnation du support
20 avec les solutions de composés métalliques. L'imprégnation du support peut être réalisée par n'importe quelle méthode. En pratique, elle peut être obtenue par la technique dite du "volume poreux" (imprégnation dite "sèche") ou par la technique du "volume excédentaire" (imprégnation dite "humide"). De telles
25 méthodes sont décrites dans la littérature, en particulier par Charles N. Satterfield "Heterogeneous catalysis in practice", 1980, Mc Graw-Hill, New-York, spécialement p. 82 et 83, qui est incorporé à la présente demande par référence.

Les solutions d'imprégnation peuvent être aqueuses ou
30 organiques. De préférence, on met en oeuvre une solution aqueuse ou alcoolique.

L'ordre d'imprégnation du support n'est pas critique. L'imprégnation peut donc être réalisée d'abord avec une solution comprenant le cuivre ou encore d'abord avec une solution
35 comprenant au moins un métal du groupe VIII du tableau périodique des éléments, ou simultanément avec ces deux solutions, ou avec

une solution contenant le cuivre et au moins un métal du groupe VIII.

Après imprégnation, le support peut être séché avant d'être introduit dans le réacteur proprement dit.

5 La composition catalytique ainsi obtenue peut être mise en oeuvre dans le procédé selon l'invention telle quelle ou peut être préalablement réduite soit par de l'hydrogène, soit par un mélange d'hydrogène avec un gaz inerte tel que par exemple l'azote ou l'hélium.

10 La température à laquelle s'effectue la réaction selon le procédé de l'invention est généralement d'au moins 80 °C. De préférence, cette température est d'au moins 120 °C et plus particulièrement encore d'au moins 200 °C. Par ailleurs, il est préférable qu'elle n'excède pas 400 °C et plus particulièrement
15 qu'elle ne dépasse pas 300 °C.

La pression sous laquelle est effectuée la réaction n'est pas critique en elle-même. Habituellement, on opère sous une pression comprise entre 1×10^5 et 10×10^5 pascals. De préférence, on retient une pression comprise entre 2×10^5 et 5×10^5 pascals.

20 Le rapport molaire entre l'hydrogène et le 1,1-difluoro-1,2,2-trichloroéthane mis en oeuvre est généralement d'au moins 0,25. De préférence, il est d'au moins 0,4 et plus particulièrement encore d'au moins 1. Par ailleurs, ce rapport molaire ne dépasse habituellement pas 20. De préférence, il n'excède pas
25 10. Avec un rapport situé aux environs de 4 à 9, d'excellents résultats ont été obtenus qui se traduisent en particulier par une très grande stabilité de la composition catalytique.

Le temps de contact moyen entre la composition catalytique et les produits en réaction est généralement d'au moins 0,5
30 seconde. De préférence, il est d'au moins 1 seconde. Par ailleurs, ce temps de contact ne dépasse habituellement pas 10 secondes. De préférence, il ne dépasse pas 6 secondes.

Le procédé selon l'invention peut être réalisé en présence d'un gaz inerte tel que par exemple l'azote ou l'hélium.

35 Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre dans tous types de réacteurs. En particulier, il peut aussi bien être

mis en oeuvre dans un réacteur à lit fixe que dans un réacteur à lit fluidisé. D'excellents résultats ont été obtenus dans un réacteur à lit fixe. Lorsque l'on met en oeuvre le procédé selon l'invention dans un réacteur à lit fluidisé, il peut être
5 nécessaire d'adapter à cette technique par ailleurs connue les conditions opératoires ci-dessus décrites, notamment en ce qui concerne la pression, la température et en particulier le temps de séjour.

Les exemples non limitatifs qui suivent sont donnés dans le
10 but d'illustrer l'invention.

Exemple 1

a) Préparation de la composition catalytique

Dans une ampoule de 50 cm³, on introduit 20 cm³, soit 7 g d'un support à base de carbone (C LURGI ASIV 420), d'une surface
15 spécifique de 1.100 m²/g et d'un volume poreux de 0,6 cm³/g.

On chauffe l'ampoule sous vide (1 à 600 Pa) à 125 °C pendant 2 heures en vue de sécher et de dégazer le support.

Après refroidissement, le support est imprégné sous vide à température ambiante par 4 cm³ d'une solution aqueuse comprenant
20 1,75 g de chlorure cuivrique. Ensuite, le support est imprégné avec 4 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % en volume d'acide chlorhydrique concentré comprenant 0,33 g de chlorure de palladium. On laisse l'imprégnation se poursuivre pendant 2 heures sous vide et environ 16 heures à pression atmosphérique à température
25 ambiante.

On sèche ensuite durant 3 heures à la pression atmosphérique à 120 °C.

La composition catalytique ainsi obtenue comprend 9,1 % en poids de cuivre et 2,2 % en poids de palladium par rapport au
30 poids total de la composition catalytique.

1 cm³ de cette composition catalytique est introduit dans un réacteur constitué d'un tube métallique en inox long de 520 mm et d'un diamètre intérieur de 7,7 mm ; la composition catalytique est ensuite conditionnée 2 heures à 240 °C sous 3x10⁵ pascals au
35 moyen d'un mélange d'hydrogène et d'hélium dans un rapport volumique 10/90 à un débit de 40 cm³/min.

b) Hydrogénation du 1,1-difluoro-1,2,2-trichloroéthane

Le réacteur est alimenté à raison de 0,0054 mole/heure de 1,1-difluoro-1,2,2-trichloroéthane et de 0,0486 mole/heure d'hydrogène à 240 °C sous 3×10^5 pascals. Le temps de séjour moyen est évalué à 4,7 s.

Après 10 heures de fonctionnement, le taux de transformation du 1,1-difluoro-1,2,2-trichloroéthane est de 100 %, et la sélectivité en 1,1-difluoro-2-chloroéthylène est de 88 %, en mole.

Exemple 2 : Cuivre et palladium sur carbone

La composition catalytique utilisée est celle décrite à l'exemple 1.

1 cm³ de cette composition catalytique est conditionné comme dans l'exemple 1, dans un réacteur identique.

Le réacteur est alimenté à raison de 0,0108 mole/heure de 1,1-difluoro-1,2,2-trichloroéthane, de 0,0486 mole/heure d'hydrogène, et de 0,0486 mole/heure d'hélium à 240 °C sous 3×10^5 pascals. Le temps de séjour moyen est évalué à 2,4 s.

Après 10 heures de fonctionnement, le taux de transformation du 1,1-difluoro-1,2,2-trichloroéthane est de 100 %, la sélectivité en 1,1-difluoro-2-chloroéthylène est de 92 % en mole.

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

1 - Procédé pour la préparation de 1,1-difluoro-2-chloro-éthylène par réaction en phase gazeuse de 1,1-difluoro-1,2,2-tri-chloroéthane en présence d'hydrogène et d'une composition
5 catalytique, caractérisé en ce que la composition catalytique comprend un support à base de carbone sur lequel sont déposés du cuivre et au moins un métal du groupe VIII du tableau périodique des éléments.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
10 le métal du groupe VIII du tableau périodique des éléments est choisi parmi le ruthénium, le rhodium, l'irridium, le platine, le palladium et leurs mélanges.

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que
15 le métal du groupe VIII du tableau périodique des éléments est choisi parmi l'irridium, le platine, le palladium et leurs mélanges.

4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que
20 le métal du groupe VIII du tableau périodique des éléments est choisi parmi le platine, le palladium et leurs mélanges.

5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le métal du groupe VIII du tableau périodique des éléments est le palladium.

6 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
25 la composition catalytique comprend de 0,05 à 10 % en poids de métal du groupe VIII du tableau périodique des éléments par rapport au poids total de la composition catalytique.

7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que
30 la composition catalytique comprend de 1 à 5 % en poids de métal du groupe VIII du tableau périodique des éléments par rapport au poids total de la composition catalytique.

8 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que

la composition catalytique comprend de 0,1 à 50 % en poids de cuivre par rapport au poids total de la composition catalytique.

5 9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la composition catalytique comprend de 1 à 30 % en poids de cuivre par rapport au poids total de la composition catalytique.

10 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport volumique entre l'hydrogène et le 1,1-difluoro-1,2,2-trichloroéthane mis en oeuvre est d'au moins 1 et ne dépasse pas 10.



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 9200164
BO 3442

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-0 459 643 (DAIKIN INDUSTRIES) * revendications; exemple 6 * ----	1-10	C07C17/00 C07C21/18
D,A	EP-A-0 253 410 (AUSIMONT) * revendications; exemples * -----	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C07C
Date d'achèvement de la recherche 03 NOVEMBRE 1992		Examineur ZERVAS B.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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 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 & : membre de la même famille, document correspondant			

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

BE 9200164
BO 3442

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.

03/11/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0459643	04-12-91	AU-A- 7710791	21-11-91
		CA-A- 2042831	19-11-91

EP-A-0253410	20-01-88	CA-A- 1293268	17-12-91
		DE-A- 3777897	07-05-92
		JP-A- 63093737	25-04-88
		US-A- 4876405	24-10-89

EPO FORM P0463

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82