



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1005238A3

NUMERO DE DEPOT : 09100066

Classif. Internat. : C07C B01J

Date de délivrance le : 08 Juin 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 25 Janvier 1991 à 10H30 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 CHLOROTRIFLUOROETHYLENE ET DE TRIFLUOROETHYLENE AU DEPART DE 1,1,2-TRICHLORO-1,1,2-TRIFLUOROETHANE ET COMPOSITION CATALYTIQUE UTILISEE DANS CE PROCEDE.

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 08 Juin 1993
PAR DELEGATION SPECIALE :

G. DE CUYPERE
Secrétaire d'administration

Procédé pour la préparation de chlorotrifluoroéthylène et de trifluoroéthylène au départ de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane et composition catalytique utilisée dans ce procédé.

La présente invention concerne un procédé pour la préparation de chlorotrifluoroéthylène et de trifluoroéthylène au départ de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane, ainsi qu'une composition catalytique utilisée dans ce procédé.

5 Le chlorotrifluoroéthylène et le trifluoroéthylène sont des monomères intéressants pour la fabrication de nombreux polymères, homo- et copolymères, 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 chlorofluoroéthylènes par réaction en phase gazeuse de chloro-
10 fluoroéthanes en présence d'hydrogène à l'intervention de catalyseurs 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. Aucune
15 composition catalytique comprenant plusieurs métaux n'y est toutefois décrite. D'autre part, le seul exemple où on décrit l'application de ce procédé au 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane et qui concerne l'utilisation d'un catalyseur constitué de palladium supporté sur charbon montre une activité catalytique
20 et une sélectivité en chlorotrifluoroéthylène et en trifluoroéthylène relativement faible, pratiquement 50 % des produits de la réaction étant constitués de trifluoroéthane, sous-produit par hydrogénation.

La présente invention a pour but de procurer un procédé pour
25 la préparation de chlorotrifluoroéthylène et de trifluoroéthylène avec un taux de transformation de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane et une sélectivité en chlorotrifluoroéthylène et en trifluoroéthylène notablement améliorés.

A cet effet, l'invention concerne un procédé pour la
30 préparation de chlorotrifluoroéthylène et de trifluoroéthylène

par réaction en phase gazeuse de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoro-
éthane 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

5 périodique des éléments.

Le procédé selon l'invention offre d'excellents résultats se
traduisant notamment par un taux de transformation de 1,1,2-tri-
chloro-1,2,2-trifluoroéthane généralement supérieur à 75 % en
poids. Il offre également une excellente sélectivité en chloro-
10 trifluoroéthylène et en trifluoroéthylène, généralement
supérieure à 90 % en poids. Il permet enfin de moduler, en
fonction des conditions de réaction, les proportions respectives
de chlorotrifluoroéthylène et de trifluoroéthylène dans le
mélange produit.

15 Un effet surprenant de la présente invention réside dans le
fait que la mise en oeuvre d'une composition catalytique
comprenant seulement du cuivre déposé sur carbone présente une
activité catalytique insuffisante et que la mise en oeuvre d'une
composition catalytique comprenant seulement du palladium déposé
20 sur carbone présente une sélectivité en chlorotrifluoroéthylène
et en trifluoroéthylène très faible, alors que le procédé selon
l'invention procure à la fois un taux de transformation élevé du
1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane (c'est-à-dire une activité
catalytique élevée) et une sélectivité élevée en chlorotrifluoro-
25 éthylène et en trifluoroéthylène (c'est-à-dire une production
négligeable de sous-produits hydrogénés).

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
30 palladium et plus particulièrement encore à l'irridium, au
platine et au palladium. Les métaux du groupe VIII du tableau
périodique des éléments tout particulièrement préférés sont le
platine et le palladium.

Le procédé selon l'invention met en oeuvre une composition
35 catalytique qui comprend au moins 0,05 % et, par ailleurs, 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 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.

Le procédé selon l'invention met en oeuvre une composition catalytique qui comprend au moins 0,1 % et, par ailleurs, pas plus de 50 % en poids de cuivre par rapport au poids total de la composition catalytique. On travaille avantageusement avec au moins 1 % en poids de cuivre. De préférence, on ne dépasse pas 30 % en poids de cuivre, par rapport au poids total de la composition catalytique.

En augmentant la quantité de cuivre mise en oeuvre, on peut améliorer la sélectivité en chlorotrifluoroéthylène et moduler ainsi les proportions respectives de chlorotrifluoroéthylène et de trifluoroéthylène produits. Pour ce faire, on préfère tout particulièrement travailler avec une concentration d'au moins 5 % en poids de cuivre par rapport au poids total de la composition catalytique.

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 avantageusement 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 peut mentionner les carboxylates, les alcoolates et les acétylacétonates, ayant une chaîne alkyle qui contient 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 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 préférence compris entre 0,2 et 1 cm³/g.

5 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 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 méthodes sont décrites dans la littérature, en particulier par 10 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 organiques. De préférence, on met en oeuvre une solution aqueuse ou alcoolique. 20

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 comprenant au moins un métal du groupe VIII du tableau périodique 25 des éléments, ou simultanément avec ces deux solutions.

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

La composition catalytique ainsi obtenue peut être mise en oeuvre dans le procédé selon l'invention telle quelle ou peut 30 être préalablement réduite soit par de l'hydrogène, soit par un mélange d'hydrogène avec un gaz inerte tel que l'hélium.

La température à laquelle s'effectue la réaction selon le procédé de l'invention se situe habituellement entre 80 et 600°C. De préférence, cette température se situe entre 120 et 400°C et 35 plus particulièrement encore entre 200 et 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.

Le rapport volumique entre l'hydrogène et le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane mis en oeuvre est généralement compris entre 0,25 et 20. De préférence, il est d'au moins 0,4 et ne dépasse pas 10. Suivant un mode de réalisation particulièrement préféré, ce rapport est compris entre 1 et 7. C'est ainsi qu'avec un rapport situé aux environs de 4, 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 secondes et ne dépasse pas 10 secondes. De préférence, il est d'au moins 3 secondes et ne dépasse pas 7 secondes.

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

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.

L'invention concerne également une composition catalytique pour la préparation de chlorotrifluoroéthylène et de trifluoroéthylène par réaction en phase gazeuse de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane en présence d'hydrogène, laquelle 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.

Les exemples non limitatifs qui suivent sont donnés dans le but d'illustrer l'invention. L'exemple 1 est donné à titre de référence. Les exemples 2 à 4 illustrent la présente invention.

Exemple 1 (de référence) : Palladium sur carbone

a) Préparation de la composition catalytique

Dans une ampoule de 50 cm^3 , on introduit 10 cm^3 , soit 3,7 g d'un support à base de carbone (C LURGI ASIV 420), d'une surface spécifique de $1.100 \text{ m}^2/\text{g}$ et d'un volume poreux de $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$.

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 2,5 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % en volume d'acide chlorhydrique concentré comprenant 0,16 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 ambiante.

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

10 La composition catalytique ainsi obtenue comprend 2,2 % en poids de palladium par rapport au poids total de la composition catalytique.

2 cm³ de cette composition catalytique sont introduits 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 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 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane

20 Le réacteur est alimenté à raison de 0,011 mole/heure de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane et de 0,016 mole/heure d'hydrogène et de 0,08 mole/heure d'hélium à 240°C sous 3x10⁵ pascals. Le temps de séjour moyen est évalué à 4,8 s.

Après 10 heures de fonctionnement, le taux de transformation du 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane est de 71 % en poids, la sélectivité en chlorotrifluoroéthylène est de 14 % et la sélectivité en trifluoroéthylène est de 42 %, en poids également.

Exemple 2 : Cuivre et palladium sur carbone

Une composition catalytique est préparée suivant le protocole décrit à l'exemple 1.

Le support utilisé est celui décrit à l'exemple 1.

La composition catalytique est dans ce cas préparée par une imprégnation de 4 g de support à base de carbone. Le support est d'abord imprégné avec 2,5 cm³ d'une solution aqueuse comprenant 0,91 g de chlorure cuivrique. Ensuite, le support est imprégné avec 2,5 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % en volume d'acide

chlorhydrique concentré comprenant 0,16 g de chlorure de palladium.

La composition catalytique ainsi obtenue comprend 8,4 % en poids de cuivre et 1,9 % en poids de palladium par rapport au
5 poids total de la composition catalytique.

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

Le réacteur est alimenté à raison de 0,022 mole/heure de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane et de 0,032 mole/heure
10 d'hydrogène à 240°C sous 3x10⁵ pascals. Le temps de séjour moyen est évalué à 4,8 s.

Après 10 heures de fonctionnement, le taux de transformation du 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane est de 78 % en poids, la sélectivité en chlorotrifluoroéthylène est de 87 % et la sélec-
15 tivité en trifluoroéthylène est de 8 %, en poids également.

Exemple 3 : Cuivre et palladium sur carbone

Une composition catalytique est préparée suivant le protocole décrit à l'exemple 1.

Le support utilisé est celui décrit à l'exemple 1.

20 La composition catalytique est dans ce cas préparée par une imprégnation de 3,76 g de support à base de carbone. Le support est d'abord imprégné avec 2,5 cm³ d'une solution aqueuse comprenant 0,91 g de chlorure cuivrique. Il est ensuite imprégné avec 2,5 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % en volume d'acide
25 chlorhydrique concentré comprenant 0,16 g de chlorure de palladium.

La composition catalytique ainsi obtenue comprend 8,9 % en poids de cuivre et 2,0 % en poids de palladium par rapport au poids total de la composition catalytique.

30 3 cm³ de cette composition catalytique sont conditionnés comme dans l'exemple 1, dans un réacteur identique.

Le réacteur est alimenté à raison de 0,022 mole/heure de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane et de 0,086 mole/heure d'hydrogène à 240°C sous 2x10⁵ pascals. Le temps de séjour moyen
35 est évalué à 4,8 s.

Après 10 heures de fonctionnement, le taux de transformation

du 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane est de 100 % en poids, la sélectivité en chlorotrifluoroéthylène est de 83 % et la sélectivité en trifluoroéthylène est de 16 %, en poids également. Après 300 heures de fonctionnement, le taux de transformation du
5 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane est encore de 95 % en poids, les sélectivités en chlorotrifluoroéthylène et en trifluoroéthylène étant inchangées.

Exemple 4 : Cuivre et platine sur carbone

10 Une composition catalytique est préparée suivant le protocole décrit à l'exemple 1.

Le support utilisé est celui décrit à l'exemple 1.

La composition catalytique est dans ce cas préparée par une imprégnation de 3,67 g de support à base de carbone. Le support est d'abord imprégné avec 2,5 cm³ d'une solution aqueuse
15 comprenant 0,76 g de chlorure cuivrique. Il est ensuite imprégné avec 2,5 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % en volume d'acide chlorhydrique concentré comprenant 0,14 g de chlorure de platine.

La composition catalytique ainsi obtenue comprend 7,9 % en poids de cuivre et 1,4 % en poids de platine par rapport au poids
20 total de la composition catalytique.

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

Le réacteur est alimenté à raison de 0,022 mole/heure de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane et de 0.032 mole/heure
25 d'hydrogène à 240°C sous 3x10⁵ pascals. Le temps de séjour moyen est évalué à 4,8 s.

Après 10 heures de fonctionnement, le taux de transformation du 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane est de 95 % en poids, la sélectivité en chlorotrifluoroéthylène est de 90 % et la sélec-
30 tivité en trifluoroéthylène est de 8 %, en poids également.

La comparaison des résultats des exemples 2, 3 et 4 selon l'invention avec ceux de l'exemple 1 de référence illustre l'amélioration substantielle des taux de transformation du 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane et de la sélectivité en
35 chlorotrifluoroéthylène et en trifluoroéthylène que procurent le procédé et la composition catalytique selon l'invention.

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

1 - Procédé pour la préparation de chlorotrifluoroéthylène et de trifluoroéthylène par réaction en phase gazeuse de 1,1,2-trichloro-1,2,2, trifluoroéthane en présence d'hydrogène et
5 d'une composition 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 le métal du groupe VIII du tableau périodique des éléments est
15 choisi parmi l'irridium, le platine, le palladium et leurs mélanges.

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

20 5 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que 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.

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que
25 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.

7 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition catalytique comprend de 0,1 à 50 % en poids de
30 cuivre par rapport au poids total de la composition catalytique.

8 - Procédé selon la revendication 7, 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.

9 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
5 le rapport volumique entre l'hydrogène et le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane mis en oeuvre est compris entre 1 et 7.

10 - Composition catalytique pour la préparation de chloro-trifluoroéthylène et de trifluoroéthylène par réaction en phase gazeuse de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane en présence
10 d'hydrogène, caractérisée en ce qu'elle 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.



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 9100066
BO 2716

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-0 355 907 (SOLVAY) ---		C 07 C 21/18
A	DE-B-1 044 800 (UNION CARBIDE CORP.) ---		C 07 C 17/00
A	US-A-3 505 417 (L.E. GARDNER) -----		B 01 J 23/72
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 07 C 17/00
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		25-09-1991	VAN GEYT J. J. A.
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			

EPO FORM 1503 03/82 (P06/88)

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

BE 9100066
BO 2716

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 01/10/91
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A- 0355907	28-02-90	FR-A- 2635471 JP-A- 2169035	23-02-90 29-06-90
DE-B- 1044800		Aucun	
US-A- 3505417	07-04-70	Aucun	

EPO FORM P0463

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