Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2395618 A1 2003/02/03

(21) 2 395 618

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(22) Date de dépôt/Filing Date: 2002/07/19

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2003/02/03

(30) Priorité/Priority: 2001/08/03 (01.10451) FR

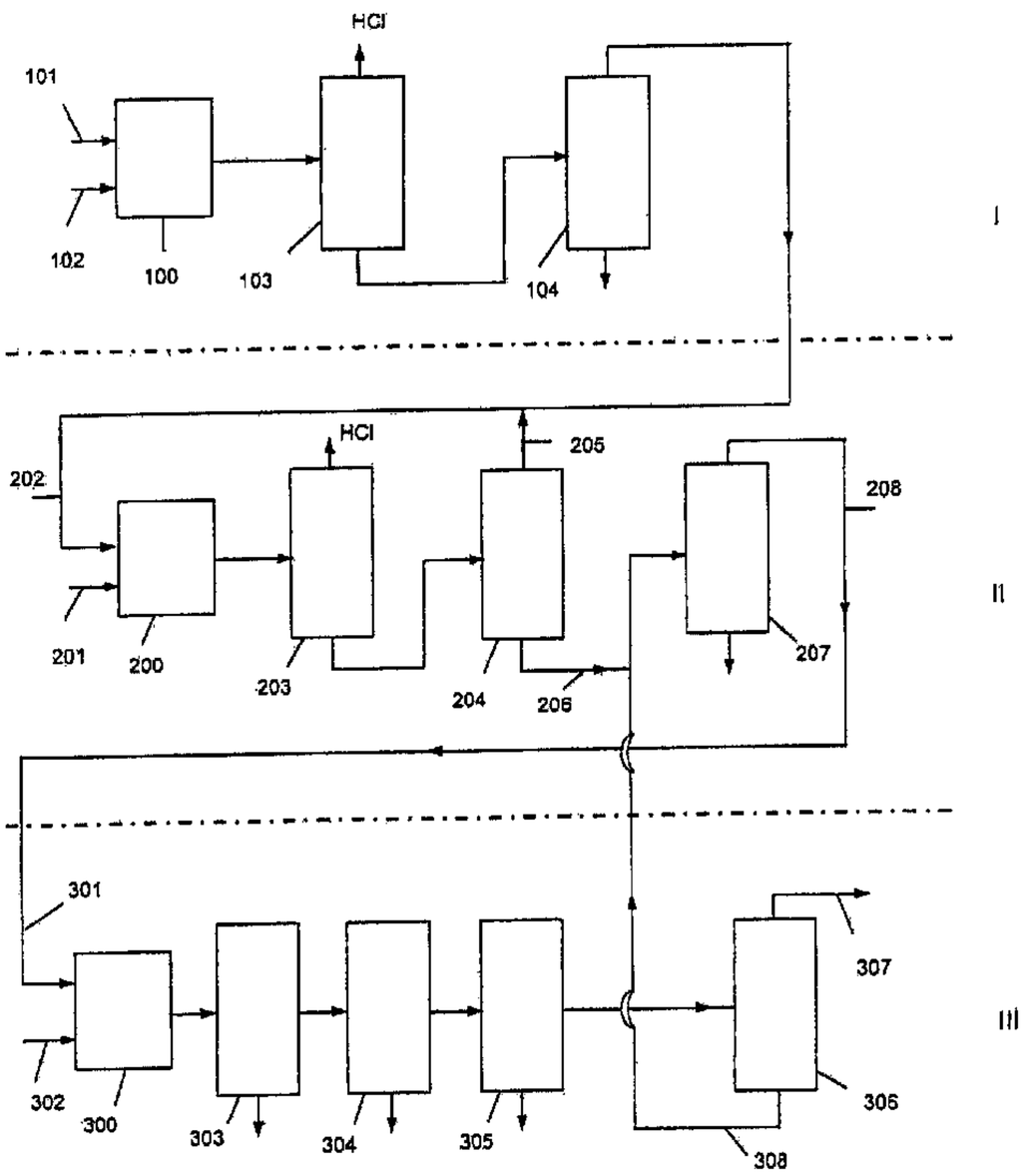
(51) Cl.Int.^{7}/Int.Cl.^{7} C07C 17/10, C07C 19/12

(71) Demandeur/Applicant:
ATOFINA, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
BOUSSAND, BEATRICE, FR;
JORDA, ERIC, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : NOUVEAU PROCEDE DE PREPARATION DU 1,1,1-TRIFLUORO-2,2-DICHLOROETHANE
(54) Title: NEW PROCESS FOR THE PREPARATION OF 1,1,1-TRIFLUORO-2,2-DICHLOROETHANE



(57) Abrégé/Abstract:
L'invention concerne un procédé de préparation du 1,1,1-trifluoro-2,2-di-chloroéthane (F123). Ce procédé consiste à mettre en contact du 1,1,1-trifluoro-2- chloroéthane (F133a) avec du chlore, en présence de fluorure d'hydrogène et d'un catalyseur de fluoration. Le F133a peut être obtenu par fluoration du trichloroéthylène et le F123 peut être fluoré subséquemment en F125.

ABRÉGÉ

L'invention concerne un procédé de préparation du 1,1,1-trifluoro-2,2-di-chloroéthane (F123). Ce procédé consiste à mettre en contact du 1,1,1-trifluoro-2-chloroéthane (F133a) avec du chlore, en présence de fluorure d'hydrogène et d'un catalyseur de fluoration. Le F133a peut être obtenu par fluoration du trichloroéthylène et le F123 peut être fluoré subséquemment en F125.

NOUVEAU PROCEDE DE PREPARATION DU 1,1,1-TRIFLUORO-2,2-DICHLOROETHANE

La présente invention a pour objet un procédé de préparation du 1,1,1-trifluoro-2,2-dichloroéthane (F123) par chloration catalytique du 1,1,1-trifluoro-2-chloroéthane (F133a) en présence de fluorure d'hydrogène (HF). Elle concerne également l'application de ce procédé à un procédé de fabrication du pentafluoroéthane (F125).

Les composés F123 et F125 pouvant être utilisés comme substituts des perchlorofluorocarbures (CFC) dans le domaine des aérosols (agents propulseurs) et dans celui de la réfrigération, on recherche actuellement des procédés performants pour leur production industrielle.

Dans WO 95/16654 on décrit la mise en contact, à une température de 340 °C, du F133a avec du chlore et de l'HF en présence d'un catalyseur au chrome. Bien que la conversion du F133a dans cette réaction soit élevée, elle produit majoritairement, à cette température, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (F134a). Ainsi, la sélectivité en F123 ne dépasse pas 15 %, ce qui ne permet pas d'envisager une production de ce composé dans des conditions industriellement acceptables.

Dans WO 94/11327 on mentionne la mise en contact, à des températures inférieures à 300 °C, du F133a avec du chlore et de l'HF en présence d'un catalyseur au chrome. Cette réaction est effectuée avec un très fort excès de chlore et d'HF, et conduit préférentiellement à la formation de F124 et de F125 ; ainsi la sélectivité en F123 reste inférieure à 8 % et le ratio série 110/série 120 est supérieur à 10%.

Dans EP-A-526 908 et EP-A-346 612, on propose de préparer du F123 par mise en contact de chlore avec le F133a, à une température se situant de préférence entre 350 et 450 °C, en l'absence ou en présence d'un catalyseur, cette chloration étant effectuée en l'absence d'HF.

Dans US-A-4 145 368, on propose un procédé consistant à faire réagir du chlore avec du F133a, puis à séparer le F123 du milieu réactionnel, à faire réagir le F113a résultant de cette séparation avec une nouvelle quantité de F133a, cette réaction étant conduite en phase vapeur et de préférence entre 350 et 425 °C, en présence d'un catalyseur tel qu'un oxyde de chrome.

Selon ce document, la sélectivité finale en F123 n'excède pas 29 %.

Dans EP-B-407 990 on propose la chloration de F133a en F123 par activation thermique ou catalytique, en phase liquide sous pression. La sélectivité en F123 peut aller de 67,9 à 83,4 %, la pression de réaction allant de 50 à 127 bars.

Dans EP-A-402 874, on propose de faire réagir le chlore avec le F133a entre 350 et 450 °C, en l'absence de catalyseur et de HF. Selon ce document, grâce à une combinaison particulière de conditions de température, de temps de contact et de rapport molaire des réactifs, on peut éliminer la production de F113a.

Dans US-A-5 414 166, on propose une chloration de F133a en présence d'hydrogène, entre 250 et 500 °C et de préférence entre 350 et 450 °C : la sélectivité en F123 peut aller de 65 à 92 %.

Dans US-A-5 723 700, on décrit une étape au cours de laquelle F133a, HF et Cl_2 réagissent, en présence d'un catalyseur de fluoration, entre 300 et 450 °C pour obtenir, essentiellement du F134a et des traces de F123.

L'invention a pour but de proposer un procédé de préparation de F123 par chloration de F133a, permettant d'obtenir une conversion du F133a et/ou une sélectivité en F123 améliorées.

L'invention a pour but également de proposer un procédé de préparation de F123 par chloration de F133a, pouvant être mis en oeuvre à une température relativement modérée.

Un autre but de l'invention est de proposer un procédé de préparation de F123 par chloration de F133a, pouvant être mis en oeuvre à pression atmosphérique ou sous pression modérée, par exemple n'excédant pas 25 bars.

Un autre but de l'invention est de proposer un procédé de préparation de F123 par chloration de F133a, donnant lieu à une sélectivité en F123 supérieure à 90 %.

Un autre but de l'invention est de proposer encore un tel procédé, donnant lieu à une sélectivité en F123 supérieure à 95 %.

Il a à présent été trouvé qu'au moins un des buts précités est atteint au moyen du procédé décrit ci-après.

La présente invention a donc pour objet un procédé de préparation de 1,1,1-trifluoro-2,2-dichloroéthane (F123) par mise en contact de 1,1,1-trifluoro-2-chloroéthane (F133a) avec du chlore, ledit procédé étant caractérisé en ce que ladite mise en contact est réalisée :

- en présence d'HF ;

- dans des conditions de température, de temps de contact et avec des rapports molaires Cl_2/F133a et HF/F133a tels que HF ne réagisse substantiellement pas avec le F133a et le F123 formé et favorise la sélectivité en F123 ; et

- en présence d'un catalyseur massique consistant en du fluorure d'aluminium ou en un mélange de fluorure d'aluminium et d'alumine, ou d'un catalyseur à base de fer, ou de fer et de nickel, supporté sur du fluorure d'aluminium ou sur un mélange de fluorure d'aluminium et d'alumine.

L'invention concerne plus particulièrement un procédé tel que HF ne réagisse substantiellement pas avec le F133a et le F123 pour donner des dérivés plus fluorés que le F133a, tels que le F124 ou le F134a.

Dans la mise en œuvre du procédé selon l'invention, il convient de choisir des conditions opératoires telles que HF se comporte essentiellement comme diluant et/ou stabilisant de la réaction et des réactifs, et non pas en tant que réactif dans une réaction de fluoration. D'une manière générale, les conditions de température, les rapports molaires Cl_2/F133a et HF/F133a et le temps de contact peuvent être choisis à l'intérieur des fourchettes connues pour ce genre de réaction de chloration, et telles que rapportées par exemple ci-avant en référence aux documents concernant ladite réaction de chloration.

A titre purement illustratif, et qui ne saurait, de ce fait, limiter le domaine de l'invention, on indiquera ci-après des ordres de grandeur recommandés pour les conditions opératoires en question.

D'une manière générale, la température du milieu réactionnel est comprise entre 150 et 320 °C. Cette température est de préférence comprise entre 250 et 300 °C.

Le rapport molaire chlore/F133a peut être compris entre 0,01 et 0,50 et il est, de préférence, compris entre 0,1 et 0,3.

Le rapport molaire HF/F133a peut être généralement compris entre 0,5 et 2,5. Pour des raisons pratiques, entre autres liées à la séparation des produits en vue du recyclage des réactifs non consommés, et de l'HF, on choisit de préférence un rapport compris entre 0,8 et 1,2.

Le temps de contact entre F133a, le chlore et HF sur le catalyseur peut être compris entre 5 et 100 secondes ; il est recommandé d'avoir un temps de contact compris entre 10 et 60 secondes. Le temps de contact est ici calculé comme le rapport du volume apparent du catalyseur

sur le débit volumique total des gaz alimentés au réacteur, dans les conditions de pression et de température de réaction.

Le catalyseur utilisable pour cette invention est un catalyseur consistant en du fluorure d'aluminium ou en un mélange de fluorure d'aluminium et d'alumine, sur lequel sont éventuellement déposés des oxydes, halogénures et/ou oxyhalogénures de fer, ou bien de fer et de nickel. Les catalyseurs consistant en du fluorure d'aluminium, seul ou en mélange avec l'alumine, sont décrits notamment dans EP 0609124. Les catalyseurs à base de fer, ou de fer et de nickel, sont préparés par imprégnation à sec de fluorure d'aluminium ou d'un mélange de fluorure d'aluminium et d'alumine soit par une solution de chlorure ferrique, soit par une solution contenant un mélange de chlorure de nickel et de chlorure ferrique. L'imprégnation est suivie d'une étape de séchage sous azote.

Lorsqu'on utilise un catalyseur à base de fer, la teneur en fer est généralement inférieure à 30 % en poids et est de préférence inférieure à 15 %. Lorsqu'on utilise un catalyseur à base de fer et de nickel, la teneur en nickel est inférieure à 20 % en poids, de préférence inférieure à 15 %.

Préalablement à la réaction de chloration, le catalyseur pourra être conditionné si nécessaire par un traitement thermique en présence de Cl_2 et/ou HF, par exemple en suivant la méthode décrite dans EP-B-0 609 124.

Ainsi qu'il a été précisé, le procédé conforme à l'invention consiste notamment à effectuer la mise en contact du chlore avec le F133a, en présence d'HF et d'un catalyseur, dans des conditions telles que HF ne réagisse substantiellement pas avec le F133a et le 123 formé pour donner des dérivés plus fluorés. Ces conditions sont avantageusement choisies à l'intérieur des zones de température, rapports molaires, temps de contact indiqués précédemment et il appartiendra à l'homme de l'art de choisir les conditions exactes d'une réaction compte tenu du résultat escompté. Ainsi, à partir du moment où le paramètre de température aura été choisi, par exemple 280 °C, il pourra être avantageux de réduire le rapport molaire Cl_2/F133a, par exemple autour de 10 % pour obtenir la meilleure sélectivité en série 120 au détriment de la série 110. De même, il conviendra, pour une certaine température et un certain taux de chlore, de choisir le temps de contact permettant d'associer le taux de conversion du F133a convenable et une bonne sélectivité en F123. De même encore, le rapport molaire HF/F133a pourra être choisi par exemple en fonction des valeurs désirées ou acceptables pour le rapport molaire série 110/série

120. Ainsi qu'il a été indiqué, ce rapport HF/F133a peut aller généralement de 0,5 à 2,5 compte tenu des autres conditions de réaction (température, temps de contact, rapport molaire Cl_2/F133a), mais, de préférence, ce rapport molaire HF/F133a se situe aux alentours de 1, par exemple entre 0,8 et 1,2.

Les indications qui précèdent montrent à l'évidence que les valeurs recommandées pour les conditions opératoires ont un rôle essentiellement informatif, sachant que l'on ne sortirait pas du cadre de l'invention en retenant, pour l'un ou l'autre des paramètres de la réaction, des valeurs situées au-delà ou en deçà des valeurs indiquées plus haut, pour autant que de telles modifications opératoires n'impliquent pas une réaction de HF avec le F133a conduisant à la formation de quantités substantielles de dérivés plus fluorés.

La réaction de chloration peut être conduite en phase gazeuse, en lit fixe ou en lit fluide, en batch, ou, de préférence, en continu, avec possibilité de recyclage dans le réacteur des réactifs non transformés et de l'HF. L'acide chlorhydrique formé lors de la réaction est séparé de préférence avant le recyclage. Le F123 récupéré peut être purifié par distillation selon la pureté désirée.

Le chlore peut être introduit dans le réacteur pur ou dilué dans un gaz inerte tel que l'azote. Les matériaux utilisés pour la construction de l'installation doivent être compatibles avec la présence de chlore et d'hydracides tels que HCl et HF ; ils peuvent être choisis par exemple en "Hastelloy" ou en "Inconel" qui sont résistants aux milieux corrosifs contenant ces hydracides.

La réaction de chloration selon l'invention peut être menée à la pression atmosphérique ou à une pression supérieure à cette dernière. Pour des raisons pratiques, on opère généralement dans une zone allant de 0 à 25 bars relatifs et de préférence entre 0 et 15 bars relatifs.

Dans des conditions opératoires susceptibles d'encrasser le catalyseur, il peut être judicieux d'introduire avec les réactifs, de l'oxygène à faible teneur. Cette teneur peut varier selon les conditions opératoires entre 0,02 et 5 % par rapport aux réactifs organiques (pourcentage molaire). L'oxygène pourra être introduit de manière continue ou séquentielle.

Le procédé conforme à l'invention permet de préparer du F123 à partir du F133a, dans des conditions de température et de pression modérées, et avec une excellente sélectivité en F123.

Le 1,1,1-trifluoro-2-chloroéthane (F133a) de départ peut lui-même être obtenu par application de procédés maintenant bien connus. Le F133a peut notamment être préparé par fluoration du trichloroéthylène (par exemple en suivant la méthode préconisée par Mc Bee et al.,

Ind. Eng. Chem. 39, 409-412), par fluoration du F132b, par fluoration du F130a, par hydrogénolyse du F113a, par fluoration du F1122 ($CF_2 = CHCl$).

Dans l'invention, on donne la préférence au F133a obtenu par fluoration du trichloroéthylène.

A ce titre, l'invention a également pour objet un procédé de préparation de F123, à partir de trichloroéthylène, ledit procédé comprenant :

a) une étape de fluoration du trichloroéthylène, dans une réaction, en phase liquide ou phase gazeuse, en présence d'un catalyseur et sous une pression conduisant après séparation d'HCl et des lourds, à un mélange de F133a accompagné d'HF, entraîné sous forme azéotropique ;

b) une étape de chloration du F133a, par mise en contact dudit F133a avec du chlore, en présence de HF et d'un catalyseur, dans des conditions de température, de temps de contact et avec des rapports Cl_2/F133a et HF/F133a tels que HF ne réagisse substantiellement pas avec le F133a et le F123 formé.

Dans la phase a), pour un procédé en phase liquide, on utilise de préférence un catalyseur à base de sels d'antimoine et on opère avantageusement sous une pression d'au moins 10 bars absolus. On peut également faire réagir le trichloroéthylène avec HF en présence d'oxyde de chrome ou d'oxyfluorure de chrome dans un procédé en phase gazeuse.

Le F123 peut être utilisé tel quel, par exemple comme agent propulseur en réfrigération et dans la fabrication de mousses, où il remplace avantageusement le F11 du fait de son innocuité sur l'ozone de la stratosphère. De ce fait, le procédé conforme à l'invention qui, par les résultats auxquels il conduit, est exploitable au niveau industriel, est particulièrement intéressant, tant au départ de trichloroéthylène qu'à celui de F133a.

Le F123 peut aussi subir une fluoration supplémentaire et conduire ainsi au F125 (pentafluoroéthane). Cette réaction peut être conduite selon divers procédés maintenant connus : d'une manière générale, cette étape comprend la mise en contact du F123 (seul ou en mélange avec d'autres composés de la série 120) avec de l'HF en présence d'un catalyseur de fluoration pour obtenir du F125.

Cette étape peut être réalisée en phase vapeur, et le catalyseur peut être choisi parmi les catalyseurs dont l'emploi est décrit par exemple, dans EP-B-609 124 ou dans les références

auxquelles ce brevet renvoie, ledit brevet étant incorporé ici notamment pour les conditions recommandées pour cette réaction.

L'invention a donc encore pour objet un procédé de préparation de pentafluoroéthane (F125), ledit procédé comprenant :

a) une étape de fluoration de trichloroéthylène telle que décrite précédemment et aboutissant notamment à du F133a ;

b) une étape de chloration du F133a, telle que décrite précédemment et aboutissant notamment à du F123 ;

c) une étape de fluoration de F123, par mise en contact de F123 avec HF, en présence d'un catalyseur, avec ou sans recyclage de F124, la fluoration du F124 pouvant faire l'objet d'une étape séparée.

Dans cette étape, le catalyseur est, avantageusement, un catalyseur mixte composé d'oxydes, d'halogénures et/ou d' oxyhalogénures de nickel et de chrome tel que décrit dans EP-B-609 124. On peut également utiliser les catalyseurs à base d'oxyde ou d'oxyfluorure de chrome ou à base d'alumine ou de fluorure d'aluminium, éventuellement dopé par un métal tel que zinc, nickel ou fer. De tels catalyseurs sont décrits par exemple dans EP-502 605 ou WO 93/16 798. On peut encore utiliser un catalyseur du type chrome/charbon tel que décrit par exemple dans EP-A-456 552.

Pour cette étape, on utilise de préférence un catalyseur mixte décrit ci-dessus déposé sur un support constitué de fluorure d'aluminium ou d'un mélange de fluorure d'aluminium et d'alumine.

La température de cette réaction de fluoration peut être comprise entre 250 et 470 °C et est de préférence comprise entre 280 et 410 °C. Le temps de contact entre HF et F123 peut être compris entre 3 et 100 s, de préférence entre 5 et 30 s. Le rapport molaire HF/F123 peut aller de 1/1 à 20/1 et de préférence de 2/1 à 9/1.

Bien que la réaction puisse être conduite à pression atmosphérique, on préfère opérer sous légère pression, par exemple n'excédant pas 10 bars absolus et même inférieure à 5 bars absolus.

Le F125 obtenu peut être ensuite purifié par exemple par application des méthodes décrites dans FR-2 758 137 ou WO 95/21147 dont le contenu est incorporé ici par référence.

Le procédé de préparation de F125 à partir de trichloroéthylène, qui constitue également un objet de l'invention, peut être mis en œuvre en continu dans une installation telle que présentée schématiquement par l'une ou l'autre des figures jointes.

Ces figures illustrent un schéma d'ensemble des trois étapes I, II et III du procédé en question.

L'installation comprend notamment (voir figure 1) :

Etape I

- un réacteur (100), contenant le catalyseur ;
- des arrivées de trichloroéthylène (101) et d'HF (102) ;
- une colonne de distillation d'HCl (103) ;
- une colonne de séparation de F133a + HF des lourds (104) :

Etape II

- un réacteur de chloration (200) alimenté par :
  - du F133a et de l'HF (202) ;
  - du chlore (201) ;
- une colonne de séparation d'HCl (203) ;
- une colonne (204) de séparation du F123 brut (206) du F133a n'ayant pas réagi (+ notamment HF azéotropique + Cl_2 n'ayant pas réagi) qui sont recyclés (205) ;
- un moyen de soutirage de l'HF excédentaire.

Etape III

- un réacteur de fluoration (300), alimenté en F123 brut (206/301) provenant de la colonne (204) de l'étape précédente, en HF (302) et éventuellement en F124 brut (310) recyclé depuis la colonne (309) ;
- à la sortie du réacteur (300), les dispositifs de traitement des gaz réactionnels (colonnes 303, 304 et 305) destinés à récupérer l'HCl sous produit par la réaction et l'HF non transformé, et à neutraliser les composés fluorocarbonés avant leur distillation ;
- une colonne (306) permettant ensuite d'extraire en tête le F125 (307), le pied (308) étant ensuite distillé sur la colonne (309) pour obtenir un mélange F124 + F123

(310) purifié de son contenu en lourds, ledit mélange étant ensuite recyclé en réaction (300) pour y être fluoré en F125.

Une option avantageuse de ce schéma est représente sur la figure 2, dans laquelle une colonne (207) permet de purifier à la fois le F123 brut (206) issu de la colonne (204) de l'étape II et le mélange brut F124 + F123 issu du pied de la colonne (306) de l'étape III : dans cette option, qui permet d'alimenter la réaction (300) en produits plus propres, la colonne (309) n'a plus lieu d'exister.

Bien entendu, l'installation industrielle comprend des dispositifs complémentaires dont l'usage est connu (purge, évaporateurs, surchauffeur, décanteurs).

L'invention concerne donc également une installation de production de F125 à partir de trichloroéthylène, et qui comprend au moins la succession de dispositifs tels que représentés sur la figure.

L'invention sera maintenant illustrée par les exemples suivants, qui ne sont donnés qu'à titre purement indicatif.

Exemple 1 : Préparation de F123 par chloration de 133a en présence d'HF et d'un catalyseur à base de fer.

Dans un tube en Inconel* de diamètre interne 21 mm, 75 cm^3 de catalyseur à base de fer déposé sur alumine fluorée ayant une teneur en Fe de 12 % en poids sont introduits.

Le débit d'HF est ajusté à 0,91 mol/h et la température à 270°C. Ensuite, un mélange Cl_2/N_2 à 15 % molaire de chlore est introduit dans le réacteur avec un débit de 0,91 mol/h. Enfin, CF_3-CH_2Cl est introduit dans le réacteur avec un débit de 0,90 mol/h et la pression totale de réaction est régulée à 15 bars.

Après 24h de réaction, un échantillon gazeux est prélevé pour analyse en chromatographie en phase gazeuse. Un autre échantillon est prélevé après avoir débarassé le flux issu du réacteur de l'HF et du chlore par bullage dans des flacons laveurs à eau et soude/sulfite puis l'avoir séché sur $CaCl_2$. Il est de même analysé par chromatographie en phase gazeuse.

La conversion de F133a est de 7,3 %, pour une sélectivité en F123 de 96,9 %. Le ratio série 110/série 120 est de 2,9 %.

Exemples 2 à 4 : Préparation de F123 par chloration de 133a en présence d'HF et d'un catalyseur à base de fer.

Suivant le même protocole que l'exemple 1, différentes conditions ont été testées. Les

* (marque de commerce)

conditions testées et résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Conditions	**Exemple 2**	**Exemple 3**	**Exemple 4**
Température (°C)	270	280	280
RM Cl_2/F133a	0,25	0,15	0,25
RM HF/F133a	1,1	1,1	1,2
Tc (s)	27	32	27
Résultats			
Conversion F133a %	9,0	9,4	12,6
Sélectivité F123 %	96,4	94,8	93,7
Ratio série 110/120 %	3,4	3,9	5,7

Exemples 5 à 7 : Préparation de F123 par chloration de 133a en présence d'HF et d'alumine fluorée comme catalyseur.

Suivant le même protocole que l'exemple 1, mais en remplaçant le catalyseur par une alumine fluorée, différentes conditions ont été testées.

Les conditions testées et résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Conditions	**Exemple 5**	**Exemple 6**	**Exemple 7**
Température (°C)	270	280	280
RM Cl_2/F133a	0,23	0,18	0,27
RM HF/F133a	1,0	1,2	1,0
Tc (s)	26	35	29
Résultats			
Conversion F133a %	7,9	10,2	11,9
Sélectivité F123 %	98,4	95,9	96,4
Ratio série 110/120 %	1,6	4,1	3,4

Exemple 8 (comparatif) : Préparation de F123 par chloration de 133a en présence d'alumine fluorée comme catalyseur et sans HF.

Dans un tube en Inconel de diamètre interne 21 mm, 75 cm^3 de catalyseur (alumine fluorée) sont introduits. Le catalyseur est traité pendant 15h avec 1 mol/h d'HF anhydre à 350°C et pression atmosphérique.

Préalablement à la réaction, le débit d'HF est arrêté, la température descendue à 280°C et un débit d'azote de 1,02 mol/h est introduit dans le réacteur. Ensuite, un mélange Cl_2/N_2 à 15 % molaire de chlore est introduit dans le réacteur avec un débit de 1,02 mol/h. Enfin, CF_3-CH_2Cl est introduit dans le réacteur avec un débit de 1,1 mol/h et la pression totale de réaction est régulée à

15 bars.

Après 24h de réaction, un échantillon gazeux est prélevé pour analyse en chromatographie en phase gazeuse. Un autre échantillon est prélevé après avoir débarrassé le flux issu du réacteur de l'HF et du chlore par bullage dans des flacons laveurs à eau et soude/sulfite puis l'avoir séché sur $CaCl_2$. Il est de même analysé par chromatographie en phase gazeuse.

La conversion de F133a est de 9,5 %, pour une sélectivité en F123 de 76,7 %. Le ratio série 110/série 120 est de 23,5 %.

Exemple 9 (comparatif) : Préparation de F123 par chloration de 133a en présence d'alumine fluorée comme catalyseur et sans HF :

Un essai a été réalisé suivant le même protocole que l'exemple 9 mais dans les conditions suivantes : température = 280°C, rapport molaire Cl_2/F133a = 0,27, rapport molaire N_2/F133a = 1, temps de contact = 23 s.

La conversion du F133a est alors de 17 %, pour une sélectivité en F123 de 53 %. Le ratio série 110/série 120 est de 70 %.

Exemple 10 (comparatif) : Préparation de F123 par chloration de 133a sans HF et sans catalyseur.

Dans un tube en Inconel vide de diamètre interne 21 mm, chauffé à 280°C, un débit d'azote de 0,94 mol/h est introduit ainsi qu'un mélange Cl_2/N_2 à 15 % molaire de chlore avec un débit de 0,95 mol/h. Enfin, CF_3-CH_2Cl est introduit dans le réacteur avec un débit de 0,88 mol/h et la pression totale de réaction est régulée à 15 bars.

Après 24h de réaction, un échantillon gazeux est prélevé pour analyse en chromatographie en phase gazeuse. Un autre échantillon est prélevé après avoir débarrassé le flux issu du réacteur de l'HF et du chlore par bullage dans des flacons laveurs à eau et soude/sulfite puis l'avoir séché sur $CaCl_2$. Il est de même analysé par chromatographie en phase gazeuse.

La conversion du F133a est de 2,5 %, pour une sélectivité en F123 de 91 %.

Le ratio série 110/série 120 est de 8,5 %.

Exemple 11 (comparatif) : Préparation de F123 par chloration de 133a sans HF et sans catalyseur.

Un essai a été réalisé suivant le même protocole que l'exemple 15 mais dans les conditions suivantes : température = 280°C, rapport molaire Cl_2/F133a = 0,25, rapport molaire N_2/F133a = 1, débit de F133a = 0,93 mol/h.

La conversion du F133a est alors de 2,8 %, pour une sélectivité en F123 de 87 %. Le ratio série 110/série 120 est de 13 %.

Exemple 12 (comparatif) : Préparation de F123 par chloration de 133a en présence d'HF et d'un catalyseur Ni-Cr supporté sur alumine fluorée

Dans un tube en Inconel de diamètre interne 21 mm, on introduit 75 cm^3 de catalyseur Ni-Cr supporté sur alumine fluorée ayant une teneur en Ni de 6 % poids et une teneur en Cr de 6 % poids (préparé comme décrit dans le brevet FR 2669022). Le catalyseur est traité pendant 15h avec 1 mol/h d'HF anhydre à 350°C et pression atmopshérique.

Préalablement à la réaction, le débit d'HF est ajusté à 1,2 mol/h et la température à 280°C. Ensuite, un mélange Cl_2/N_2 à 15 % molaire de chlore est introduit dans le réacteur avec un débit de 1,56 mol/h. Enfin CF_3-CH_2Cl est introduit dans le réacteur avec un débit de 1,18 mol/h et la pression totale de réaction est régulée à 15 bars.

Après 24h de réaction, un échantillon gazeux est prélevé pour analyse en chromatographie en phase gazeuse. Un autre échantillon est prélevé après avoir débarrassé le flux issu du réacteur de l'HF et du chlore par bullage dans les flacons laveurs à eau et soude/sulfite puis l'avoir séché sur $CaCl_2$. Il est de même analysé par chromatographie en phase gazeuse.

La conversion du F133a est de 12,8 % pour une sélectivité en F123 de 75,3 %. Le ratio série 110/série 120 est de 8,2 %.

Exemples 13 et 14 (comparatifs): Préparation de F123 par chloration de 133a en présence d'HF et d'un catalyseur Ni-Cr supporté sur alumine fluorée.

Suivant le même protocole que l'exemple 13, différentes conditions ont été testées. Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

Conditions	**Exemple 13**	**Exemple 14**
Température (°C)	270	280
RM Cl2/F133a	0,28	0,28
RM HF/F133a	1,0	0,9
Tc (s)	32	31
Résultats		
Conversion F133a %	16,9	21
Sélectivité F123 %	73,7	74
ratio série 110/série 120 %	13,1	12,9

REVENDICATIONS

1.- Procédé de préparation de 1,1,1-trifluoro-2,2-dichloroéthane (F123) par mise en contact de 1,1,1-trifluoro-2-chloroéthane (F133a) avec du chlore, ledit procédé étant caractérisé en ce que la mise en contact est réalisée :

- en présence d'HF ;

- dans des conditions de température, de temps de contact et avec des rapports molaires Cl_2/F133a et HF/F133a tels que HF ne réagisse substantiellement pas avec le F133a et le F123 formé et favorise la sélectivité en F123 ; et

- en présence d'un catalyseur massique consistant en du fluorure d'aluminium ou en un mélange de fluorure d'aluminium et d'alumine, ou d'un catalyseur à base de fer, ou de fer et de nickel, supporté sur du fluorure d'aluminium ou sur un mélange de fluorure d'aluminium et d'alumine.

2.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel la température est comprise entre 150 et 320 °C.

3.- Procédé selon la revendication 2, dans lequel la température est comprise entre 250 et 300 °C.

4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le rapport molaire Cl_2/F133a est compris entre 0,01 et 0,50.

5.- Procédé selon la revendication 4, dans lequel le rapport molaire Cl_2/F133a est compris entre 0,1 et 0,3.

6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le rapport molaire HF/F133a est compris entre 0,5 et 2,5.

7.- Procédé selon la revendication 6, dans lequel le rapport molaire HF/F133a est compris entre 0,8 et 1,2.

8.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le temps de contact entre F133a, Cl_2, et d'HF sur le catalyseur est compris entre 5 et 100 secondes.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel le temps de contact est compris entre 10 et 60 secondes.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le catalyseur est un catalyseur massique consistant en du fluorure d'aluminium ou en un mélange de fluorure d'aluminium et d'alumine.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le catalyseur est un catalyseur à base de fer supporté sur du fluorure d'aluminium ou sur un mélange de fluorure d'aluminium et d'alumine.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel la teneur en fer est inférieure à 30% en poids.

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel la teneur en fer est inférieure à 15% en poids.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le catalyseur est un catalyseur à base de fer et de nickel supporté sur du fluorure d'aluminium ou sur un mélange de fluorure d'aluminium et d'alumine.

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel la teneur en nickel du catalyseur est inférieure à 20% en poids.

16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel la teneur en nickel du catalyseur est inférieure à 15% en poids.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre en continu.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans lequel le F133a de départ est obtenu par fluoration du trichloroéthylène.

19. Procédé selon la revendication 18, dans lequel la fluoration du trichloroéthylène est réalisée en phase liquide sous pression en présence d'un catalyseur à base de sels d'antimoine, ou en phase gazeuse en présence d'un catalyseur d'oxyde de chrome ou d'oxyfluorure de chrome.

20. Procédé de préparation de pentafluoroéthane (F125) par fluoration de F123 tel qu'obtenu par application d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19.

21. Procédé selon la revendication 20, dans lequel on met le F123 en contact avec HF en présence d'un catalyseur tel que décrit dans la revendication 1.

22. Procédé selon la revendication 20, dans lequel le F133a de départ est obtenu selon l'une des revendications 18 ou 19, ledit procédé comprenant:

- une étape I de fluoration de trichloréhtylène en F133a;
- une étape II de chloration de F133a en F123; et
- une étape III de fluoration de F123 en F125.

23. Installation permettant la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 22, caractérisée en ce qu'elle comprend:

pour l'étape I:

- un réacteur (100), contenant le catalyseur;
- des arrivées de trichloroéthylène (101) et d'HF (102);
- une colonne de distillation d'HCl (103);
- une colonne de séparation de F133a + HF des lourds (104);

pour l'étape II:

- un réacteur de chloration (200) alimenté par:
  - du F133a et de l'HF (202),
  - du chlore (201);
- une colonne de séparation d'HCl (203);
- une colonne (204) de séparation du F123 brut (206) du F133a n'ayant pas réagi et celle du HF azéotropique et de Cl_2 n'ayant pas réagi, qui sont recyclés (205);
- un moyen de soutirage de l'HF excédentaire;

pour l'étape III:

- un réacteur de fluoration (300), alimenté en F123 brut (206/301) provenant de la colonne (204) de l'étape précédente, en HF (302) et éventuellement en F124 brut (310) recyclé depuis la colonne (309);
- à la sortie du réacteur (300), les dispositifs de traitement des gaz réactionnels (colonnes 303, 304 et 305) destinés à récupérer l'HCl sous produit par la réaction et l'HF non transformé, et à neutraliser les composés fluorocarbonés avant leur distillation;

– une colonne (306) permettant ensuite d'extraite en tête le F125 (307), le pied (308) étant ensuite distillé sur la colonne (309) pour obtenir un mélange F124 + F123 (310) purifié de son contenu en lourds, ledit mélange étant ensuite recyclé en réaction (300) pour y être fluoré en F125.

24. Installation selon la revendication 23, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une colonne (207) permettant de purifier à la fois le F123 brut (206) issu de la colonne (204) de l'étape II et le mélange brut F124 + F123 issu du pied de la colonne (306) de l'étape III.

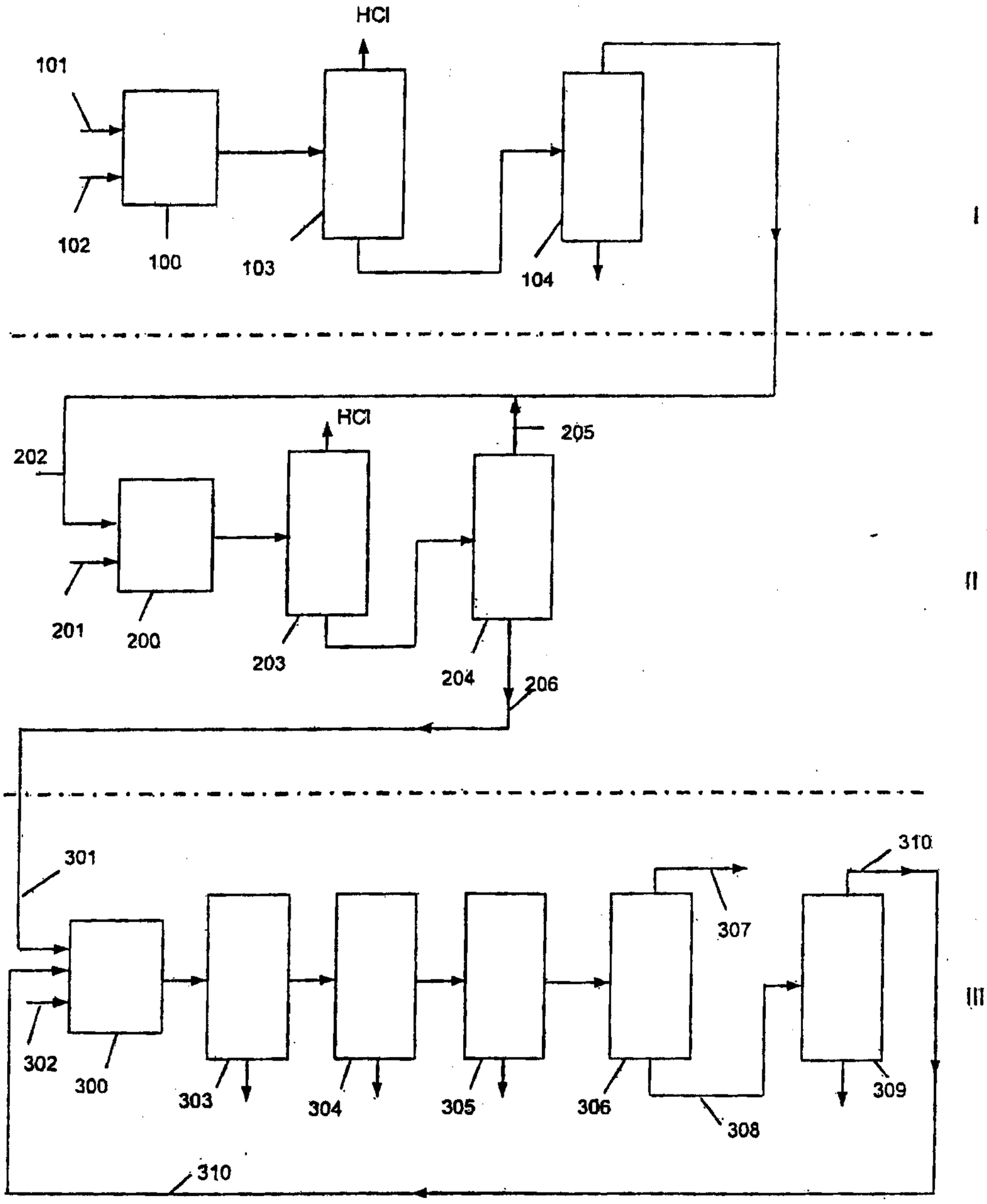

HCl
101
102
100
103
104
I
HCl
205
202
201
200
203
204
206
II
301
310
307
302
300
303
304
305
306
309
308
310
III

FIGURE 1

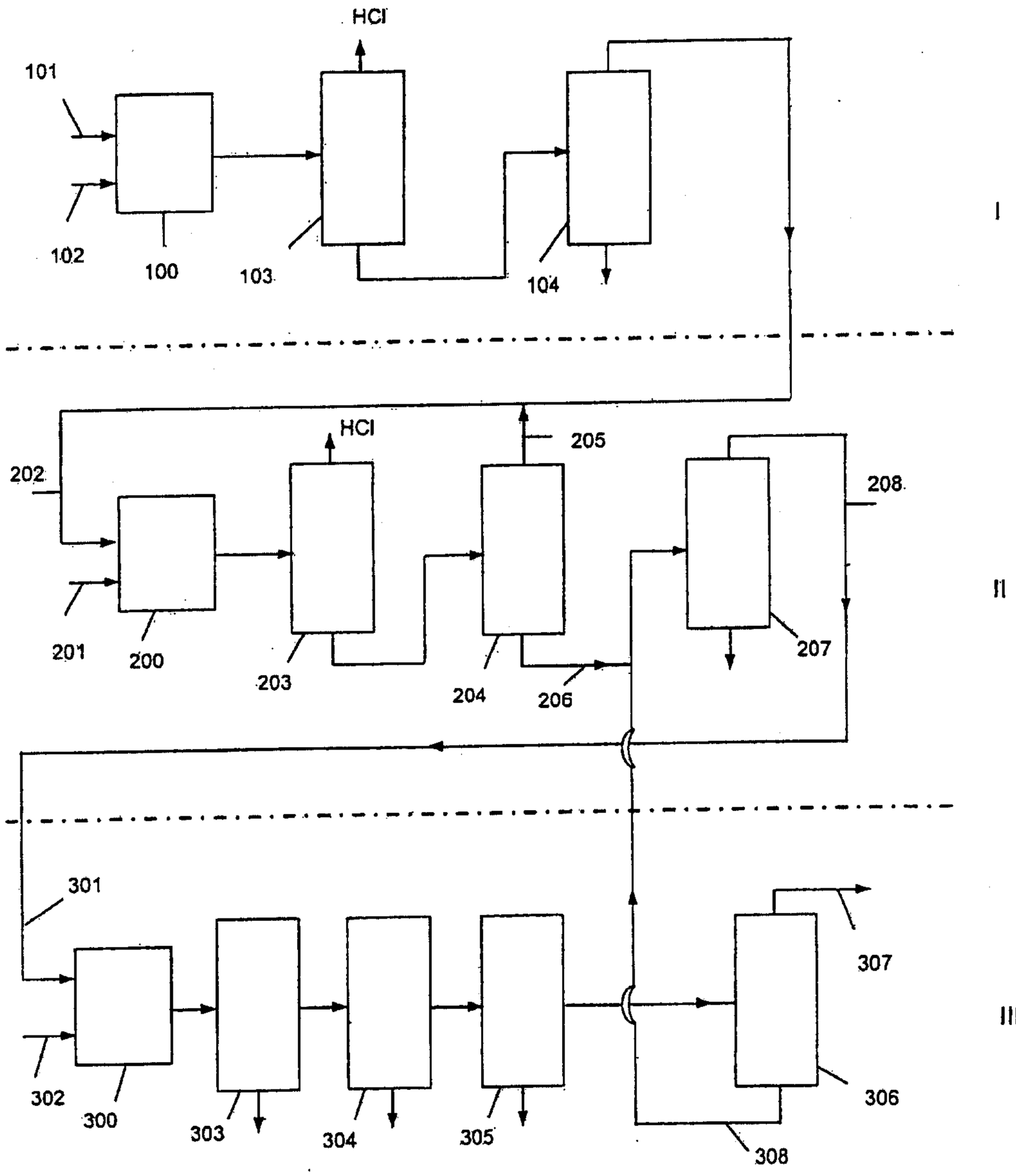
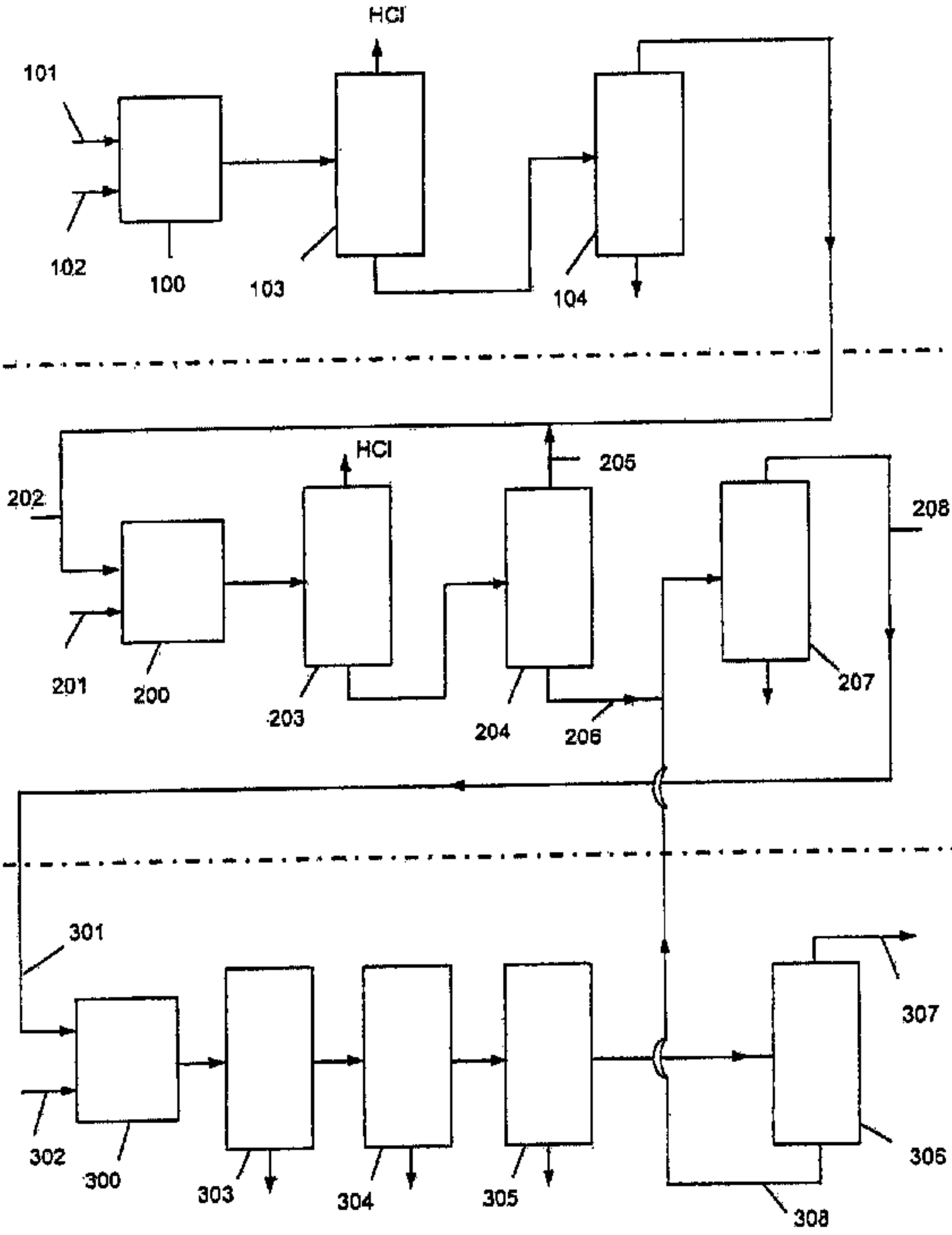

HCl
101
102
100
103
104
HCl
205
202
208
201
200
203
204
206
207
301
307
302
300
303
304
305
306
308
I
II
III

FIGURE 2


HCl
101
102
100
103
104
I
HCl
205
202
208
201
200
203
204
206
207
II
301
307
302
300
303
304
305
306
308
III