ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1011765A3

NUMERO DE DEPOT : 09800150

Classif. Internat. : C07C

Date de délivrance le : 11 Janvier 2000

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 26 Février 1998 à 10H00 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 : JACQUES Philippe, 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 D'HYDROFLUORATION D'HYDROCARBURES.

INVENTEUR(S) : Wilmet Vincent, Rue Cour Boisacq 81, B-1301 Wavre (BE);Janssens Francine, Steenweg op Koningslo 106, B-1800 Wilvoorde (BE)

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 11 Janvier 2000
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WUYTS
CONSEILLER

Procédé d'hydrofluoration d'hydrocarbures chlorés

La présente invention concerne un procédé d'hydrofluoration d'un hydrocarbure chloré par réaction avec du fluorure d'hydrogène en présence d'un catalyseur d'hydrofluoration.

Des procédés d'hydrofluoration, en phase liquide, basés sur la réaction du fluorure d'hydrogène et d'un composé organique chloré, en présence d'un catalyseur, sont connus depuis longtemps. Les produits recherchés sont des composés organiques analogues au composé organique chloré engagé dans lequel les atomes de chlore ont été partiellement ou totalement remplacés par des atomes de fluor. Cependant, le taux de transformation des réactifs engagés est souvent faible et la sélectivité en produit désiré insuffisante, en particulier lorsqu'une fluoration complète est souhaitée. Dans certains cas, plusieurs étapes sont nécessaires pour obtenir les produits fluorés recherchés. Ainsi, la demande de brevet WO 97/24307 décrit la synthèse du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa) au départ de 1,1,1,3,3-pentachloropropane en 2 étapes. Le 1,1,1,3,3-pentachloropropane réagit d'abord en phase gazeuse avec du fluorure d'hydrogène pour donner du 1,1,1-trifluoro-3-chloro-2-propène qui, après élimination du chlorure d'hydrogène formé, réagit dans une seconde étape avec du fluorure d'hydrogène pour donner le HFC-245fa.

Il est dès lors intéressant de disposer d'un procédé d'hydrofluoration performant permettant de remplacer plus aisément et avec une grande sélectivité des atomes de chlore par des atomes de fluor.

Par hydrofluoration, on entend la réaction d'addition de fluorure d'hydrogène sur une double liaison carbone-carbone ainsi que la réaction de substitution d'un atome de chlore par un atome de fluor sur un substrat saturé.

L'invention concerne dès lors un procédé d'hydrofluoration d'un hydrocarbure chloré par réaction avec du fluorure d'hydrogène, dans un milieu réactionnel comprenant un catalyseur d'hydrofluoration, qui se caractérise par une alimentation continue de chlorure d'hydrogène dans le milieu réactionnel.

Dans le procédé selon la présente invention, on entend par alimentation continue de chlorure d'hydrogène, l'addition de chlorure d'hydrogène, au sein du milieu réactionnel durant toute la durée de la réaction, soit sous forme gazeuse, soit sous forme liquide, soit sous la forme de tout composé autre que les réactifs

qui peut générer du chlorure d'hydrogène dans le milieu réactionnel dans les conditions opératoires sélectionnées.

Dans un procédé en continu, le rapport molaire entre le chlorure d'hydrogène ajouté par alimentation continue et l'hydrocarbure chloré introduit en continu au réacteur est généralement supérieur ou égal à 1. Avantageusement, ce rapport molaire est supérieur ou égal à 3. Ce rapport molaire est toutefois le plus souvent inférieur ou égal à 100. Avantageusement, ce rapport est inférieur ou égal à 50. D'une manière particulièrement préférée, ce rapport est supérieur ou égal à 5 et inférieur ou égal à 25.

Lorsque le procédé selon l'invention se déroule de manière discontinue, l'alimentation continue en chlorure d'hydrogène peut être réalisée par exemple par introduction d'un courant de chlorure d'hydrogène gazeux au sein du milieu réactionnel durant toute la durée de la réaction. Dans ce cas, on règle le débit d'alimentation du chlorure d'hydrogène de telle sorte que le rapport entre la quantité totale de chlorure d'hydrogène introduite sur toute la durée de la réaction et la quantité d'hydrocarbure chloré initialement mise en oeuvre corresponde aux rapports molaires indiqués ci-dessus.

L'hydrocarbure chloré engagé dans le procédé selon l'invention peut être un alcane aliphatique répondant à la formule générale $C_wH_xCl_yF_z$ (I) dans laquelle w est un nombre entier compris entre 1 et 6, x est un nombre entier compris entre 0 et (2w + 1), y est un nombre entier compris entre 1 et (2w+1), z est un nombre entier compris entre 0 et (2w + 1) et la somme (x + y + z) a la valeur (2w + 2). Avantageusement, l'hydrocarbure chloré engagé dans le procédé selon l'invention est un alcane aliphatique répondant à la formule (I) dans laquelle w est un nombre entier compris entre 1 et 4, et x est un nombre entier compris entre 1 et 2w. A titre d'exemples non limitatifs d'alcanes chlorés engagés dans le procédé selon l'invention, on peut citer le dichlorométhane, le chlorofluorométhane, le chlorodifluorométhane, le 1-chloro-1-fluoroéthane, le 1,1-dichloro-1-fluoroéthane, le 1-chloro-1,1-difluoroéthane, les isomères du chlorotétrafluoroéthane, les isomères du dichlorotrifluoroéthane, les isomères du trichlorodifluoroéthane, les isomères du tétrachlorofluoroéthane, le pentachloroéthane, les composés de formule générale $C_3H_3Cl_{(5-z)}F_z$, $C_4H_5Cl_{(5-z)}F_z$ avec z représentant un nombre entier pouvant prendre les valeurs de 0 à 4.

L'hydrocarbure chloré engagé dans le procédé selon l'invention peut également être un alcène aliphatique répondant à la formule générale $C_wH_xCl_yF_z$

(II) dans laquelle w est un nombre entier compris entre 1 et 6, x est un nombre entier compris entre 0 et (2w - 1), y est un nombre entier compris entre 1 et (2w - 1), z est un nombre entier compris entre 0 et (2w - 1) et la somme (x + y + z) a la valeur 2w. L'hydrocarbure chloré engagé dans le procédé selon l'invention peut également avantageusement être un alcène aliphatique répondant à la formule (I) dans laquelle w est un nombre entier compris entre 1 et 4. A titre d'exemples non limitatifs d'alcènes chlorés engagés dans le procédé selon l'invention, on peut citer le 1,1-dichloroéthylène, le trichloroéthylène, le perchloroéthylène, le chlorure de vinyle, le 3,3,3-trichloroprop-1-ène, le 1,1,3-trichloroprop-1-ène, le 1,1,3,3-tétrachlorobut-1-ène, le 1,1,1,3-tétrachlorobut-2-ène, le 1,1,1,3-tétrachlorobut-3-ène, le 1,1,4,4,4-pentachlorobut-1-ène, le 1,1,1,3-tétrachloroprop-2-ène, le 1,1,3,3-tétrachloroprop-1-ène, le 1,1,3,3-tétrachloro-2-méthylprop-2-ène, le 1,1,1,3-tétrachloro-2-méthylprop-2-ène, le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène ainsi que les mélanges de ces composés.

L'invention a donc pour but de produire, au départ d'hydrocarbures chlorés, saturés ou insaturés, des alcanes fluorés ou chlorofluorés qui contiennent plus d'atomes de fluor et moins d'atomes de chlore que les réactifs engagés. L'invention vise en particulier la synthèse d'hydrocarbures fluorés ou chlorofluorés tels que notamment le difluorométhane, le pentafluoroéthane, le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, le 1,1,1-trifluoroéthane, le 1,1-difluoroéthane, le 1,2,2-trichloro-1,1-difluoroéthane, le 2,2-dichloro-1,1,1-trifluoroéthane, le 1,1,1-trifluoro-2-chloroéthane, le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane, le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, le 1,1,1,3,3,3-hexafluorobutane, le 1,1,1,3,3-pentafluoro-2-méthylpropane et le 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane. Le procédé selon l'invention est particulièrement approprié à la préparation d'alcanes fluorés ne contenant pas d'atome de chlore dans leur structure moléculaire au départ d'hydrocarbures chlorés saturés, ainsi qu'à la préparation d'alcanes chlorofluorés au départ d'hydrocarbures chlorés insaturés.

Dans le procédé selon la présente invention, le milieu réactionnel est avantageusement sous forme liquide et le catalyseur d'hydrofluoration qu'il contient est avantageusement choisi parmi les dérivés des métaux des groupes 3, 4, 5, 13, 14 et 15 du tableau périodique des éléments (IUPAC 1988) et leurs mélanges. On entend par dérivés des métaux, les hydroxydes, les oxydes et les sels inorganiques de ces métaux ainsi que leurs mélanges. On retient particulièrement les dérivés du titane, du niobium, du tantale, du molybdène, du bore, de l'étain et de l'antimoine. De préférence, le catalyseur est choisi parmi les

dérivés des métaux des groupes 4, 5, 14 et 15 du tableau périodique des éléments, et plus particulièrement parmi les dérivés du titane, du tantale, de l'étain et de l'antimoine. Dans le procédé selon l'invention, les dérivés préférés des métaux sont leurs sels et ceux-ci sont de préférence choisis parmi les halogénures, et plus particulièrement parmi les chlorures, les fluorures et les chlorofluorures. Des catalyseurs d'hydrofluoration particulièrement avantageux dans le procédé selon l'invention sont les chlorures, les fluorures et les chlorofluorures de titane, d'étain et d'antimoine, notamment le tétrachlorure de titane, le tétrachlorure d'étain et le pentachlorure d'antimoine. Les catalyseurs comprenant un halogénure de titane sont préférés. Le tétrachlorure de titane seul ou en mélange avec d'autres catalyseurs est tout particulièrement préféré, notamment pour obtenir du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane au départ de 1,1,1,3,3-pentachloropropane ou de 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène.

Le rapport molaire entre le catalyseur et l'hydrocarbure chloré dans le milieu réactionnel est généralement supérieur ou égal à 0,001. De préférence, il est supérieur ou égal à 0,01. De très bons résultats ont été obtenus en présence d'au moins environ 0,1 mole de catalyseur par mole d'hydrocarbure chloré. En principe, il n'y a pas de limite supérieure à ce rapport. Il peut par exemple atteindre 1000. Généralement, il ne dépasse pas 100. Le plus souvent, il ne dépasse pas 10.

Le rapport molaire entre le catalyseur et le fluorure d'hydrogène dans le milieu réactionnel peut varier dans de larges limites. Il est généralement supérieur ou égal à 0,001. De préférence, il est supérieur ou égal à 0,01. De très bons résultats ont été obtenus en présence d'au moins environ 0,025 mole de catalyseur par mole de fluorure d'hydrogène. En général, ce rapport ne dépasse pas 10. Le plus souvent, il ne dépasse pas 1. De bons résultats ont été obtenus avec un rapport ne dépassant pas 0,75.

Le procédé selon la présente invention peut être mis en oeuvre de manière continue ou discontinue. Il est entendu que les rapports molaires ci-dessus sont exprimés, dans le cas d'un procédé discontinu, par rapport aux quantités initiales d'hydrocarbure chloré et de fluorure d'hydrogène mises en oeuvre et, dans le cas d'un procédé continu, par rapport aux quantités stationnaires d'hydrocarbure chloré et de fluorure d'hydrogène dans le milieu réactionnel.

Dans le procédé selon l'invention, on introduit dans le milieu réactionnel du fluorure d'hydrogène à l'état liquide ou gazeux et l'hydrocarbure chloré, de préférence à l'état liquide, dans un rapport molaire généralement supérieur ou

égal à 5. De préférence, ce rapport molaire est supérieur ou égal à 10. Toutefois, ce rapport molaire est habituellement inférieur ou égal à 100. Avantageusement, ce rapport molaire est inférieur ou égal à 75, et, d'une manière préférée, inférieur ou égal à 50.

Le procédé selon l'invention peut être réalisé dans de larges gammes de températures et de pressions, de préférence choisies de manière à maintenir le milieu réactionnel sous forme liquide. Généralement, on travaille à une température d'au moins 75 °C. Une température d'au moins 90 °C est préférée. Une température d'au moins environ 100 °C est particulièrement préférée. Dans un procédé en phase liquide, en fonction notamment de la pression admissible, cette température ne dépasse le plus souvent pas environ 160 °C, les températures inférieures ou égales à environ 140 °C étant spécialement recommandées.

Généralement, on travaille à une pression d'au moins environ 2 bar. Une pression d'au moins environ 10 bar est préférée. Une pression d'au moins environ 15 bar est particulièrement préférée. Le plus souvent, cette pression ne dépasse pas environ 50 bar, les pressions inférieures ou égales à environ 30 bar étant spécialement recommandées.

Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre dans tout type de réacteur ou d'appareillage résistant à la pression, au fluorure d'hydrogène et au chlorure d'hydrogène et, dans le cas d'un procédé en continu, permettant de maintenir en permanence une composition sensiblement stable du milieu réactionnel. Le plus souvent, le procédé selon l'invention est réalisé en continu dans un réacteur équipé d'un dispositif d'addition des réactifs, en phase liquide ou gazeuse, et de soutirage d'un courant de produits gazeux, par exemple dans un réacteur surmonté d'une colonne et d'un condenseur à reflux. Ce dispositif permet de maintenir en permanence une composition du milieu réactionnel conforme aux prescriptions exposées plus haut, par un réglage adéquat des conditions opératoires (notamment les débits des réactifs entrant dans le réacteur, la température et la pression dans le réacteur et la température dans le condenseur).

D'une façon surprenante, une alimentation continue de chlorure d'hydrogène dans le milieu réactionnel permet d'augmenter sensiblement la vitesse de conversion de l'hydrocarbure chloré, lorsque l'hydrocarbure chloré engagé est un alcane aliphatique de formule (I), d'augmenter la sélectivité en produit totalement fluoré et de diminuer l'accumulation de composés intermédiaires chlorofluorés, éventuellement insaturés, résultant d'un

remplacement partiel des atomes de chlore des hydrocarbures chlorés et de l'élimination d'halogénure d'hydrogène (chlorure ou fluorure d'hydrogène) des réactifs ou des produits formés intermédiairement.

Les exemples ci-après illustrent l'invention de manière non limitative.

Dans les exemples ci-dessous, le taux de transformation du 1,1,1,3,3-pentachloropropane est le rapport, exprimé en pourcent, entre la quantité mise en oeuvre diminuée de la quantité non convertie au terme de la réaction et la quantité mise en oeuvre; la sélectivité en 1,1,1,3,3-pentafluoropropane est le rapport entre la quantité de 1,1,1,3,3-pentafluoropropane formé et la quantité de 1,1,1,3,3-pentafluoropropane qui aurait été formée si tout le 1,1,1,3,3-pentachloropropane converti avait généré du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane.

Exemple 1

Dans un autoclave de 0,5 l en acier inoxydable, équipé d'un agitateur mécanique à pales, d'une sonde de température et d'un tube plongeant permettant d'effectuer des prélèvements en phase liquide en cours d'essai, on a introduit 0,23 mole de 1,1,1,3,3-pentachloropropane, 0,04 mole de tétrachlorure de titane et 9 moles de fluorure d'hydrogène. L'autoclave a ensuite été plongé dans un bain thermostatisé, maintenu à une température de 120 °C sous agitation continue pendant 22 heures. Du chlorure d'hydrogène gazeux a été introduit en continu, dans l'autoclave, à un débit de 0,2 mole/heure. La pression a été régulée à 25 bar. Un prélèvement réalisé après 2,5 heures de réaction a montré que le taux de transformation du 1,1,1,3,3-pentachloropropane mis en oeuvre était supérieur à 99 % molaire avec une sélectivité en 1,1,1,3,3-pentafluoropropane de 11 %. Après 22 heures de réaction, la sélectivité en 1,1,1,3,3-pentafluoropropane était de 41,5 %.

Exemple 2 comparatif

L'essai de l'exemple 1 a été répété mais sans alimentation continue de chlorure d'hydrogène. Un prélèvement réalisé après 2,5 heures de réaction a montré que le taux de transformation du 1,1,1,3,3-pentachloropropane mis en oeuvre était de 77 % molaire avec une sélectivité en 1,1,1,3,3-pentafluoropropane de 0,7 %. Après 22 heures de réaction, le taux de transformation du 1,1,1,3,3-pentachloropropane était de 99 % et la sélectivité en 1,1,1,3,3-pentafluoropropane était seulement de 4,3 %.

REVENDICATIONS

1 - Procédé d'hydrofluoration d'un hydrocarbure chloré par réaction avec du fluorure d'hydrogène dans un milieu réactionnel comprenant un catalyseur d'hydrofluoration, caractérisé par une alimentation continue de chlorure d'hydrogène dans le milieu réactionnel.

2 - Procédé selon la revendication 1, mené en continu, dans lequel le rapport molaire entre le chlorure d'hydrogène ajouté par alimentation continue et l'hydrocarbure chloré introduit est supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 100.

3 - Procédé selon la revendication 1, mené en discontinu, dans lequel l'alimentation en chlorure d'hydrogène dans le milieu réactionnel est réglée de telle sorte que le rapport entre la quantité totale de chlorure d'hydrogène introduite sur toute la durée de la réaction et la quantité d'hydrocarbure chloré initialement mise en oeuvre est supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 100.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel l'hydrocarbure chloré est un alcane aliphatique répondant à la formule générale $C_wH_xCl_yF_z$ (I) dans laquelle w est un nombre entier compris entre 1 et 6, x est un nombre entier compris entre 0 et (2w + 1), y est un nombre entier compris entre 1 et (2w + 1), z est un nombre entier compris entre 0 et (2w + 1) et la somme (x + y + z) a la valeur (2w + 2).

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel l'hydrocarbure chloré est un alcène aliphatique répondant à la formule générale $C_wH_xCl_yF_z$ (I) dans laquelle w est un nombre entier compris entre 1 et 6, x est un nombre entier compris entre 0 et (2w - 1), y est un nombre entier compris entre 1 et (2w - 1), z est un nombre entier compris entre 0 et (2w - 1) et la somme (x + y + z) a la valeur 2w.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce qu'il se déroule en phase liquide.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel on réalise la réaction à une température d'environ 75 à 160 °C , à une pression d'environ 2 à 50 bar.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel le rapport molaire entre le catalyseur et l'hydrocarbure chloré dans le milieu réactionnel est de 0,001 à 1000 et dans lequel le rapport molaire entre le catalyseur et le fluorure d'hydrogène dans le milieu réactionnel est de 0,001 à 10.

9 - Procédé d'hydrofluoration selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, appliqué à la fabrication de 1,1,1,3,3-pentafluoropropane par réaction entre du fluorure d'hydrogène et un chloro(fluoro)propane de formule générale $CCl_{3-a}F_a$-CH_2-$CHCl_{2-b}F_b$, dans laquelle a est un nombre de 0 à 3 et b un nombre de 0 à 2.

10 - Procédé d'hydrofluoration selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, appliqué à la fabrication de 1,1,1,3,3-pentafluoropropane par réaction entre du fluorure d'hydrogène et du 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène.

Numero de la demande nationale

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

BO 6957
BE 9800150

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.6)
A	EP 0 703 205 A (ATOCHEM ELF SA) 27 mars 1996 * le document en entier * ---	1-4,6-9	C07C17/20 C07C17/21 C07C19/08
A	GB 2 313 118 A (ATOCHEM ELF SA) 19 novembre 1997 * revendications 1-7 * ---	1,2,5-8, 10	
A	WO 96 40605 A (DU PONT) 19 décembre 1996 * page 7; revendications * ---	1,2,5-7	
A	EP 0 712 826 A (ATOCHEM NORTH AMERICA ELF) 22 mai 1996 * page 4; exemple 4 * ---	1,4	
A	WO 95 27688 A (ICI PLC) 19 octobre 1995 * revendications * -----	1	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
C07C

1

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
11 novembre 1998	Bonnevalle, E

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. BO 6957
BE 9800150

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.

11-11-1998

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
EP 0703205	A	27-03-1996	FR	2724928	A	29-03-1996
			AU	3284395	A	04-04-1996
			CA	2159063	A	27-03-1996
			CN	1130614	A	11-09-1996
			DE	69501534	D	05-03-1998
			JP	8104655	A	23-04-1996
GB 2313118	A	19-11-1997	FR	2748473	A	14-11-1997
			CA	2203433	A	13-11-1997
			CN	1166479	A	03-12-1997
			DE	19716337	A	20-11-1997
			JP	10087523	A	07-04-1998
WO 9640605	A	19-12-1996	US	5714650	A	03-02-1998
			EP	0830333	A	25-03-1998
EP 0712826	A	22-05-1996	AUCUN			
WO 9527688	A	19-10-1995	CA	2184981	A	19-10-1995
			EP	0754170	A	22-01-1997
			JP	9511515	T	18-11-1997
			US	5763707	A	09-06-1998
			ZA	9502817	A	06-10-1995

EPO FORM P0463

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