

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 535 712

②1 N° d'enregistrement national : **82 18567**

⑤1 Int Cl³ : C 07 C 49/16.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 5 novembre 1982.

③0 Priorité

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 19 du 11 mai 1984.

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

⑦1 Demandeur(s) : PCUK PRODUITS CHIMIQUES UGINE
KUHLMANN. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Bernard Cheminal, Henri Mathais et Marc
Thomarat.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Jacques Marion.

⑤4 Procédé de préparation de chlorure de trifluoroacétylène.

⑤7 L'invention concerne la préparation de chlorure de trifluoro-
acétylène par chloration catalytique du trifluoroacétaldéhyde par
le chlore. Le catalyseur est un charbon actif et la catalyse est
effectuée en phase vapeur en lit fixe ou en lit fluidisé en
présence ou non d'acide chlorhydrique et/ou d'un diluant
inerte.

FR 2 535 712 - A1

D

L'invention concerne la préparation de chlorure de trifluoroacétylène par chloration catalytique de trifluoroacétaldéhyde (fluoral) par le chlore. L'invention concerne plus particulièrement la préparation de chlorure de trifluoroacétylène par chloration du fluo-
5 ral par le chlore en phase gazeuse sur un catalyseur charbon actif.

Le chlorure de trifluoroacétylène est un produit industriel intéressant puisqu'il permet par exemple d'obtenir, par hydrolyse selon des techniques connues, l'acide trifluoroacétique employé en pharmacie, comme catalyseur de dimérisation des hydrocarbures aliphatiques insaturés ou comme principe actif dans les formulations pestici-
10 des.

Il est connu que l'on peut synthétiser le chlorure de trifluoroacétylène par des procédés non catalytiques.

C'est ainsi que le brevet français 2 226 380 décrit l'oxy-
15 dation en phase gazeuse du dichloro-1,1,1 trifluoroéthane en chlorure de trifluoroacétylène, par l'oxygène sous irradiation ultra-violette. Un tel procédé exige des mesures de sécurité contraignantes pour éviter le danger d'explosion, une grande complexité de l'appareillage photochimique et une importante consommation d'énergie sous forme de lumière et de frigories pour n'aboutir qu'à une faible productivité.
20

Le brevet français n° 1 385 111 concerne un procédé de chloration photochimique du fluoral liquide pur vers -30°C en présence de lumière ultra-violette. Une telle méthode ne peut être aisément mise en oeuvre industriellement par suite de la rapidité de polymérisation du fluoral, qui rend son stockage difficile et qui exige, ce
25 que ne permet pas de réaliser le brevet français, qu'il soit rapidement transformé avec un rendement quantique élevé.

Il est connu aussi de synthétiser le chlorure de trifluoroacétylène, par des voies catalytiques à partir de composés autres que le fluoral.
30

Le brevet français n° 2 038 257 décrit l'oxydation catalytique du trichloro-1,1,1 trifluoroéthane par l'anhydride sulfurique. Un tel procédé présente le double inconvénient de mettre en oeuvre des catalyseurs toxiques à base de sulfate de mercure, et de conduire à la
35 formation d'un sous-produit gênant : le chlorure de sulfurylène.

Le brevet français 2 169 221 concerne un procédé de préparation d'acide trifluoroacétique dont une étape consiste à transformer catalytiquement le fluorure de trifluoroacétyle en chlorure de trifluoroacétyle en présence de tétrachlorure de carbone, de chloroforme ou de trichlorofluorométhane. Un tel mode d'obtention du chlorure de trifluoroacétyle présente l'inconvénient majeur de conduire inévitablement à la formation de co-produits, comme, en particulier, le trichlorofluorométhane dans le cas de l'emploi de tétrachlorure de carbone.

Le procédé selon l'invention permet de remédier aux inconvénients des techniques connues et consiste à préparer le chlorure de trifluoroacétyle par chloration du fluoral par le chlore en phase gazeuse à l'aide d'un catalyseur charbon actif.

Un tel procédé selon l'invention permet d'atteindre une conversion totale du fluoral et des rendements élevés en chlorure de trifluoroacétyle.

Le fluoral peut être employé pur ou sous sa forme de composé d'addition avec l'acide chlorhydrique (chlorhydrate). Sous l'une ou l'autre forme, le fluoral gazeux peut être dilué par de l'acide chlorhydrique et/ou un inerte tel que l'azote ou le chlorotrifluorométhane.

Le rapport molaire acide chlorhydrique/fluoral peut être de 0 à 5. Le rapport molaire inerte/fluoral peut être de 0 à 5. Lorsque l'acide chlorhydrique et le diluant inerte sont présents simultanément la somme des rapports molaires acide chlorhydrique/fluoral et diluant inerte/fluoral n'est pas supérieure à 5. A titre d'exemple, le rapport diluant inerte/fluoral sera de préférence de 3 à 4 lorsque le rapport molaire acide chlorhydrique/fluoral sera de 1. L'azote, le chlorotrifluorométhane peuvent être choisis, par exemple, comme diluant inerte.

Le rapport molaire chlore/fluoral est généralement de 1 à 2.

La température de réaction est le plus souvent comprise entre 130 et 250°C.

La réaction est effectuée à une pression pouvant différer de la pression atmosphérique mais préférentiellement comprise entre 1 et 5 bars absolus.

La réaction peut être effectuée en lit fixe ou en lit fluidisé. Lorsqu'elle est effectuée en lit fixe, le temps de contact, exprimé comme étant le temps en secondes nécessaire pour introduire dans le réacteur un volume de mélange de réactifs mesuré dans les conditions normales de température et de pression, égal au volume apparent du catalyseur, est généralement compris entre 5 et 30 secondes.

Lorsque la réaction est effectuée en lit fluidisé, la vitesse des gaz constitués par le mélange des réactifs entrant dans la zone de réaction est telle qu'elle corresponde à un débit le plus souvent égal à 1,5 à 3 fois le débit minimum de fluidisation du catalyseur. Le catalyseur est choisi parmi la gamme connue des charbons actifs.

Les exemples suivants, donnés à titre non limitatif, illustrent le procédé selon l'invention.

Pour chacun des essais décrits, le mélange gazeux sortant du réacteur est analysé par chromatographie gazeuse sur une phase silicone après neutralisation de l'acide chlorhydrique sur du phosphate disodique.

EXEMPLE 1

300 ml de catalyseur constitué de charbon actif de la Société NORIT (surface spécifique 947 m²/g, volume poreux : 0,59 cm³/g) en grains de 0,8 mm, sont placés dans un réacteur comprenant essentiellement un tube en INCONEL de 40 mm de diamètre et de 240 mm de hauteur utile, et pourvu d'un moyen de chauffage.

Après un séchage à 300°C sous courant d'air puis un passage de 0,577 mole/h de chlore durant une heure, un mélange gazeux contenant, pour 1 mole de fluoral, 1,28 mole de chlore et 4,93 moles d'acide chlorhydrique est introduit dans le réacteur fonctionnant à pression atmosphérique et à 185°C, à raison de 48,5 Nl/h.

Le taux de conversion du fluoral est de 51 % et le rendement molaire de chlorure de trifluoroacétyle, par rapport au fluoral transformé, est de 85,3 %.

EXEMPLE 2

En opérant dans le même appareillage et avec le même catalyseur que pour l'exemple 1, mais en ne mettant en oeuvre que 100 ml de catalyseur à la température de 136°C et en introduisant dans le réacteur
5 10 Nl/h d'un mélange de réactifs renfermant, pour 1 mole de fluoral, 1,4 mole de chlore et 1,22 mole d'acide chlorhydrique, le taux de transformation du fluoral est de 80 % et le rendement de chlorure de trifluoroacétylène de 60 %.

EXEMPLE 3

300 ml de catalyseur de l'exemple 1 présenté sous forme de grains de 125 à 210 μ m sont placés dans l'appareillage décrit dans l'exemple 1 muni à sa base d'un système de répartition de flux gazeux assurant la qualité de la fluidisation du catalyseur. Un mélange gazeux contenant, pour 1 mole de fluoral, 1,3 mole de chlore, 1 mole d'acide chlorhydrique et 3 moles d'azote est introduit dans le réacteur à raison de
15 32,8 Nl/h.

La température à laquelle s'effectue la réaction est de 190°C.

Le taux de conversion du fluoral est de 98,6 % et le rendement de chlorure de trifluoroacétylène est de 92,1 %.

EXEMPLE 4

Dans les mêmes conditions que dans l'exemple 3, mais en opérant avec des rapports molaires chlore/fluoral et azote/fluoral de 1,90 et 3,65 respectivement, la conversion du fluoral est totale et le rendement de chlorure de trifluoroacétylène est de 93,2 %.

EXEMPLE 5

En opérant à 188°C dans le même appareillage et sur le même catalyseur que dans l'exemple 3, la conversion du fluoral introduit dans le réacteur à raison de 4,12 Nl/h avec, pour 1 mole de fluoral, 1,43 mole de chlore et 4,76 moles d'acide chlorhydrique, est de 99 % et le
30 rendement de chlorure de trifluoroacétylène de 88,3 %.

EXEMPLE 6

Dans l'appareillage de l'exemple 3, et en opérant à 220°C avec 0,3 litre du catalyseur utilisé dans ce même exemple, la conversion du fluoral introduit dans le réacteur à raison de 4,26 Nl/h avec, pour

1 mole de fluoral, 1,32 mole de chlore, 1 mole d'acide chlorhydrique et 3,68 moles d'azote, est totale et le rendement en chlorure de trifluoroacétyle est de 94,2 %.

EXEMPLE 7

- 5 En opérant à 210°C sur le même catalyseur et dans le même appareillage que dans l'exemple 3, le fluoral, introduit dans le réacteur à raison de 0,203 mole à l'heure avec, pour 1 mole de fluoral, 1,4 mole de chlore, 1 mole d'acide chlorhydrique et 3,3 moles de chloro-trifluorométhane, est totalement transformé et le rendement de chlorure
- 10 de trifluoroacétyle est de 96,9 %.

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

1. Procédé de préparation de chlorure de trifluoroacétyle, caractérisé en ce que le trifluoroacétaldéhyde (fluoral) est chloré catalytiquement par le chlore en phase vapeur sur un charbon actif.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le rapport molaire chlore/fluoral est de 1 à 2.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que la température est comprise entre 130° et 250°C.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la chloration est effectuée en présence d'une quantité d'acide chlorhydrique telle que le rapport molaire acide chlorhydrique/fluoral ne soit pas supérieur à 5.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la chloration est effectuée en présence d'une quantité d'un diluant inerte telle que le rapport molaire diluant inerte/fluoral ne soit pas supérieur à 5.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la chloration est effectuée en présence d'une quantité d'acide chlorhydrique et d'une quantité de diluant inerte telles que la somme des rapports molaires acide chlorhydrique/fluoral et diluant inerte/fluoral ne soit pas supérieure à 5.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 et 6 caractérisé en ce que l'azote est choisi comme diluant inerte.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 et 6 caractérisé en ce que le chlorotrifluorométhane est choisi comme diluant inerte.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que la chloration est effectuée en lit fixe.
10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que le temps de contact est de 5 à 30 secondes.
- 5 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que la chloration est effectuée en lit fluide.
12. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que la vitesse du mélange gazeux des réactifs est telle qu'elle corresponde à un débit 1,5 à 3,0 fois plus élevé que le débit minimum de
10 fluidisation du catalyseur.