

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 17.02.98.

③⑦ Priorité : 23.09.97 FR 09711794.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.03.99 Bulletin 99/12.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : ELF ATOCHEM SA SOCIETE ANO-
NYME — FR.

⑦② Inventeur(s) : BONNET PHILIPPE et WENDLINGER
LAURENT.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ SYNTHÈSE DU 1,1,1,3,3-PENTAFLUOROPROPANE.

⑤⑦ L'invention concerne la fabrication du 1, 1, 1, 3, 3-pen-
tafluoropropane par réaction du fluorure d'hydrogène avec
notamment le 1, 1, 1, 3, 3-pentachloropropane en phase li-
quide et en présence d'un catalyseur.

L'emploi d'un catalyseur à base de titane permet d'éviter
les problèmes de corrosion générés par les catalyseurs à
base d'antimoine.

FR 2 768 727 - A1



DESCRIPTION

La présente invention concerne le domaine des hydrocarbures fluorés et a plus particulièrement pour objet la fabrication du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane.

5 En raison de l'appauvrissement de la couche d'ozone, une limitation de la production des chlorofluorocarbones entièrement halogénés (CFC) a été programmée dès 1986 (protocole de Montréal) et une réactualisation (convention de Copenhague en 1992) a arrêté le principe de l'abandon total de ces produits à la fin de l'année 1995.

10 Les recherches pour trouver des substituts à ces composés se sont d'abord focalisées sur des produits contenant des atomes d'hydrogène (HCFC), puis sur des produits ne contenant plus de chlore : les hydrofluorocarbures. Parmi ceux-ci, un intérêt croissant pour les composés en C₃ semble se manifester.

15 Le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane, connu sous la désignation F245fa, est sans danger pour la couche d'ozone. Il appartient donc à la catégorie des substituts potentiels aux CFC et son utilisation a été évoquée dans différentes demandes de brevet, notamment comme agent d'expansion pour mousse (JP 5239251), comme gaz propulseur et solvant de nettoyage pour l'industrie électronique (DD 298419) et enfin comme fluide caloporteur (JP 2272086)..

20 Le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane peut être préparé de différentes façons, en particulier:

- par hydrogénation catalytique du 1,1,3,3,3-pentafluoro-1-propène (Knunyants et al., *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk.* 1960, 1412-1418; C.A. 55 : 349c et *Kinet. Katal.* 1967, 8(6), 1290-1299 ; C.A. 69 : 3510n),

25 - par hydrogénolyse du 1,2,2-trichloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane (brevet US 2942036),

- par réaction du tétrahydrofurane avec le trifluorure de cobalt (Burdon et al., *J. Chem. Soc. C*, 1969, 13, 1739-1746).

30 Ces procédés n'étant pas exploitables industriellement, il a récemment été proposé dans les demandes de brevet EP 703 205 et WO 9601797 de fabriquer le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane par réaction du fluorure d'hydrogène avec le 1,1,1,3,3-pentachloropropane ou un dérivé partiellement fluoré du 1,1,1,3,3-pentachloropropane, en phase liquide et en présence d'un catalyseur. Le 1,1,1,3,3-pentachloropropane, utilisé comme produit de départ, peut être facilement préparé en une seule
35 étape par réaction du tétrachlorure de carbone avec le chlorure de vinyle, deux produits industriels largement disponibles. Par "dérivé partiellement fluoré du 1,1,1,3,3-pentachloropropane", on entend ici les composés réactionnels intermédiaires tels que le 3-chloro-1,1,1,3-tétrafluoropropane (F244), le 3,3-dichloro-1,1,1-

trifluoropropane (F243), le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (F1233zd), le 1,1,3,3-tétrachloro-1-fluoro propane (F241), 1,3,3-trichloro-1,1-difluoro-propane (F242), 1,3,3-trichloro-3-fluoro-propène (F 1231 zd), 1,3-dichloro-3,3-difluoro-propène (F1232zd) et le 1,3,3,3-tétrafluoro-propène (F1234ze).

5 Bien que ces deux publications mentionnent généralement que le catalyseur peut être choisi parmi les dérivés métalliques, notamment ceux des métaux appartenant aux groupes principaux IIIa, IVa et Va et aux sous-groupes IVb, Vb et VIb, elles préconisent d'utiliser préférentiellement les dérivés de l'antimoine et plus particulièrement les pentahalogénures d'antimoine qui conduisent à une transformation impor-
10 tante du 1,1,1,3,3-pentachloropropane et à une sélectivité élevée en 1,1,1,3,3-pentafluoropropane.

Tous les exemples de ces deux publications ont été réalisés en utilisant comme catalyseur un pentahalogénure d'antimoine (SbCl_5 ou SbF_5). Malheureusement, l'emploi de ces catalyseurs s'accompagne de phénomènes de corrosion
15 importants, ce qui rend difficile l'exploitation industrielle d'un tel procédé.

D'autre part, la demande internationale WO 97/08117 décrit un procédé de préparation, en deux étapes, d'un composé aliphatique fluoré, à partir d'une oléfine chlorée, qui met en œuvre comme intermédiaire une oléfine chlorofluorée.

Ainsi, l'exemple 1 de ce brevet décrit la préparation du F245fa, à partir du
20 1,1,3,3-tétrachloro-1-propène, également dénommé F 1230za, avec passage obligatoire par le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène comme intermédiaire. Ce document enseigne que seule l'étape de conversion de l'intermédiaire oléfinique chlorofluoré doit être catalysée. Le catalyseur envisagé pour cette étape est un fluorure de Sb, Sn, Ti et tout particulièrement un mélange de Sb(V) et Ti (IV). Ce procédé est
25 cependant difficile à mettre en œuvre industriellement.

Des composés à base de titane tel que le tétrachlorure de titane ont déjà été utilisés comme catalyseurs de fluoration en phase liquide pour la réaction de fluoration de l'acétylène en 1,1-difluoroéthane (brevet US 2 830 100), celle du trichloroéthylène en 1,1,2-trichloro-1-fluoroéthane (brevet US 4 383 128) ou la synthèse du 1-
30 chloro-2-fluoroéthane à partir du chlorure de vinyle (brevet FR 1 534 403). A.E. Feiring (J. of Fluorine Chemistry 13 (1979) 7-18) a étudié l'addition d'HF sur le tétrachloroéthylène catalysée par TiCl_4 . Ce composé du titane a également été utilisé comme catalyseur pour la réaction de fluoration du chlorure de vinylidène en 1,1-dichloro-1-fluoroéthane (brevet EP 378 942), celle du trifluoroéthylène en 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (brevet EP 574 077) ou celle du 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane en
35 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane (demande de brevet WO 95/04022). Certains effets de synergie ont également été mis en évidence entre TiCl_4 et SbCl_3 (brevet US 5 202 509), avec un solvant nitré ou une sulfone pour la synthèse du 1,1-

dichloro-1-fluoroéthane à partir du chlorure de vinylidène (demande de brevet WO 94/13607) ou récemment avec SbCl_5 pour la fluoration du trichloroéthylène en F134a (J. Chem. Soc. Chem. Communications 1994 (7) 867).

De l'examen de la littérature, il ressort que TiCl_4 est le plus souvent utilisé pour catalyser l'addition d' HF sur une double liaison et rarement pour l'échange Cl-F sur un substrat saturé.

Il a maintenant été trouvé, de manière surprenante, que TiCl_4 et plus généralement les composés à base de titane sont de bons catalyseurs de la réaction de fluoration du 1,1,1,3,3-pentachloropropane, du 1,1,3,3-tétrachloro-1-propène (F1230za) ou du 1,3,3,3-tétrachloro-1-propène (F1230zd) en 1,1,1,3,3-pentafluoropropane. Ils présentent une bonne activité sans les inconvénients générés par les catalyseurs à base d'antimoine en ce qui concerne la corrosion. De plus, contrairement à l'antimoine, les catalyseurs au titane ne sont pas désactivés par réduction et ne conduisent pratiquement pas à la sous-production de composés lourds en C_6 , lesquels ne peuvent pas être recyclés pour donner le produit final désiré (F 245fa).

L'invention a donc pour objet un procédé de fabrication du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (F245fa) par réaction, en phase liquide, du fluorure d'hydrogène avec un composé A choisi parmi le 1,1,1,3,3-pentachloropropane (F240fa), un dérivé partiellement fluoré du F240fa, le 1,1,3,3-tétrachloro-1-propène (F1230za) ou le 1,3,3,3-tétrachloro-1-propène (F1230zd), caractérisé en ce que l'on utilise comme catalyseur un composé à base de titane.

Les F1230zd et za peuvent être préparés par déshydrochloration du F240fa à une température comprise entre 20 et 100°C, en présence, comme catalyseur, d'un acide de Lewis tel que AlF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , TiCl_4 . Les dérivés partiellement fluorés du 1,1,1,3,3-penta-chloropropane peuvent être préparés en faisant réagir le 240fa avec HF en présence d'un catalyseur de fluoration par exemple à base de sb.

Comme composés à base de titane, on utilise de préférence les halogénures de titane comme les chlorures, les fluorures ou les chlorofluorures, mais on peut utiliser aussi les oxydes ou les oxyhalogénures. Le tétrachlorure de titane s'est révélé particulièrement intéressant.

La mise en oeuvre du procédé selon l'invention peut être réalisée de façon connue en soi, de manière discontinue, semi-discontinue ou continue.

En mode discontinu, on opère dans un autoclave agité dans lequel les réactifs sont préalablement introduits avant le début de la réaction ; la pression dans l'autoclave est alors la pression autogène et varie donc avec l'avancement de la réaction.

Lorsque le procédé est mis en oeuvre selon un processus semi-discontinu, l'appareillage utilisé est constitué d'un autoclave surmonté d'un simple condenseur ou surmonté d'une colonne de rétrogradation et d'un condenseur de reflux, et équipé d'une vanne de régulation de pression. Comme précédemment, la totalité des réactifs est préalablement introduite dans l'autoclave, mais les produits de la réaction à bas point d'ébullition (en particulier le F245fa) sont extraits en continu durant la réaction.

Lorsque le procédé selon l'invention est mis en oeuvre en mode continu, on utilise le même appareillage qu'en mode semi-discontinu et on introduit les réactifs en continu, préférentiellement dans un milieu constitué par une solution de catalyseur dans de l'HF.

La quantité de catalyseur à mettre en oeuvre peut varier dans de larges limites. Elle est généralement comprise entre 0,0005 et 0,1 mole, de préférence entre 0,001 et 0,05 mole, par mole d'HF. Dans tous les cas, on préfère travailler avec une quantité de catalyseur inférieure à sa limite de solubilité dans l'HF.

Le catalyseur selon l'invention n'étant pas générateur de corrosion, la quantité de fluorure d'hydrogène à utiliser en mode discontinu ou semi-discontinu est généralement comprise entre 0,5 et 50 moles par mole de F240fa et, de préférence entre 2 et 20 moles. Dans le cas du mode continu, on préfère opérer en injectant les réactifs dans un milieu constitué d'HF.

La température de mise en oeuvre du procédé selon l'invention peut généralement être comprise entre 30 et 180°C. Elle est de préférence choisie entre 70 et 150°C et, plus particulièrement, entre 100 et 140°C.

Lorsqu'on opère en semi-discontinu ou en continu, la pression opératoire est choisie de façon à maintenir le milieu réactionnel en phase liquide. Elle se situe généralement entre 5 et 50 bars et, préférentiellement, entre 10 et 40 bars.

La température du condenseur est réglée en fonction de la quantité et de la nature des produits susceptibles d'être évacués durant la réaction. Elle est généralement comprise entre -50 et 150°C et, préférentiellement, entre 0 et 100°C.

Dans l'exemple suivant qui illustre l'invention sans la limiter, les pourcentages indiqués sont des pourcentages molaires.

Exemple 1

On a opéré selon le mode semi-discontinu décrit ci-dessus, dans un autoclave agité de 1 litre en inox 316L contenant une petite éprouvette (masse : 5 g ; surface : 760 mm²) en inox 316L et surmonté d'un condenseur alimenté par de l'eau industrielle à 17°C. Dans cet autoclave on a chargé 228 g d'HF (11,4 moles) et 11,8 g de TiCl₄ (0,062 mole). L'autoclave a ensuite été chauffé jusqu'à 110°C à l'aide d'un bain d'huile circulant dans une double enveloppe. Après stabilisation en

température du milieu réactionnel, on a alimenté en continu 19 g/heure de F240fa (0,09 mole/h) et une partie des produits les plus volatils a été dégazée en continu par l'intermédiaire d'une vanne de régulation de pression maintenue à 20 bars. Après passage dans un barboteur à eau puis dans un sécheur, ces produits ont été
5 recueillis dans un piège en Inox refroidi à l'azote liquide.

Après 5 heures de réaction, on a arrêté l'opération et analysé par chromatographie en phase gazeuse les gaz piégés et le milieu réactionnel. Cette analyse indique que la conversion du F240fa s'élève à 88% avec les sélectivités suivantes:

- F245fa : 11 %

10 - F244 : 36 %

- F243 : 35 %

- F1233zd : 18 %

Les pourcentages indiqués sont des pourcentages molaires.

Après séparation du F245fa, le F240fa non converti et les intermédiaires
15 sous-fluorés F244, F243 et F1233zd peuvent être recyclés au réacteur.

Par ailleurs, la pesée de l'éprouvette en inox 316L maintenue dans le milieu durant toute la réaction n'a fait apparaître aucune différence de poids par rapport à son poids initial. Aucune corrosion n'a donc été observée.

Exemple 2

20 On opère suivant le même mode opératoire, le même appareillage et les mêmes conditions que ceux décrits dans l'exemple 1.

Dans l'autoclave alimenté en continu, on charge 245g d'HF (12,25 moles) et 12,5g TiCl_4 (0,066 mole). Après chauffage du milieu réactionnel à 110°C et stabilisation de la température, on alimente 18g/heure de F1230za (0,1 mole/h). Une
25 partie des produits les plus volatils est dégazée en continu par l'intermédiaire d'une vanne de régulation de pression maintenue à 20 bars. Après passage dans un barboteur à eau puis dans un sécheur, ces produits ont été recueillis dans un piège en inox refroidi à l'azote liquide.

Après 5 heures de réaction, on a arrêté l'opération et analysé par
30 chromatographie en phase gazeuse les gaz piégés et le milieu réactionnel. Cette analyse indique que la conversion du F1230za s'élève à 90 % avec les sélectivités suivantes :

- F 245fa : 8 %

- F 244 : 25 %

35 - F 243 : 25 %

- F 1233zd : 39 %

- lourds : 3 %.

Les pourcentages indiqués sont des pourcentages molaires.

Après séparation du F245fa, le F1230za non converti et les intermédiaires sous-fluorés F244, F243 et F1233zd peuvent être recyclés au réacteur.

Par ailleurs, la pesée de l'éprouvette en inox 316L maintenue dans le milieu durant toute la réaction n'a fait apparaître aucune différence de poids par rapport à son poids initial. Aucune corrosion n'a donc été observée.

REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé de fabrication du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane par réaction du fluorure d'hydrogène avec un composé A choisi parmi : le 1,1,1,3,3-pentachloropropane (F240fa), un dérivé partiellement fluoré du F240fa, le 1,1,3,3-tétrachloro-1-propène (F1230za) ou le 1,3,3,3-tétrachloro-1-propène (F1230zd) en phase liquide, caractérisé en ce que l'on utilise comme catalyseur un composé à base de titane.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le composé A est le F240fa ou un dérivé partiellement fluoré du F240fa.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le composé A est le F1230za ou le 1,3,3,3-tétrachloro-1-propène (F1230zd).
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le composé à base de titane est un halogénure, un oxyde ou un oxyhalogénure de titane, de préférence le tétrachlorure de titane.
- 20 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le rapport molaire HF/composé A est compris entre 0,5 et 50, de préférence entre 2 et 20.
- 25 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel on opère à une température comprise entre 30 et 180°C, de préférence entre 70 et 150°C, et plus particulièrement entre 100 et 140°C.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel on utilise 0,0005 à 0,1 mole de catalyseur par mole d'HF, de préférence de 0,001 à 0,05.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 552970
FR 9801882

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,X	EP 0 703 205 A (ATOCHAM ELF SA) 27 mars 1996 * colonne 2; revendications *	1,2,4-7
X	WO 97 15540 A (SOLVAY) 1 mai 1997 * page 2 *	1,2,4-7
Y	WO 95 09140 A (ALLIED SIGNAL INC) 6 avril 1995 * revendications 1-8 *	1,4
Y	WO 95 04021 A (ALLIED SIGNAL INC) 9 février 1995 * exemple 4 *	1,4
D,Y	WO 95 04022 A (ALLIED SIGNAL INC) 9 février 1995 * revendications 3-5; exemple 2 *	1,4
P,X	WO 98 00378 A (ALLIED SIGNAL INC) 8 janvier 1998 * revendications *	1,4-6
D,A	WO 97 08117 A (LAROCHÉ IND INC) 6 mars 1997 * page 9 - page 10 *	1,3-7
E	WO 98 21171 A (ALLIED SIGNAL INC) 22 mai 1998 * revendications; exemple 2 *	1-7
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
10 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 : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		