

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :

2 901 790

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

06 05523

⑤1 Int Cl⁸ : C 07 C 19/08 (2006.01), C 07 C 17/20

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 21.06.06.

③0 Priorité : 30.05.06 FR 0604784.

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 07.12.07 Bulletin 07/49.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : COLLIER BERTRAND, AMERIO STE-
PHANIE et DEVIC MICHEL.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 PROCÉDE DE FABRICATION DES HYDROFLUOROCARBURES.

⑤7 La présente invention concerne un procédé de fabri-
cation des hydrofluorocarbures. Ce procédé comprend une
étape de réaction d'au moins un hydro(fluoro)chlorocarbure
ou chlorocarbure avec de l'acide fluorhydrique en phase ga-
zeuse en présence d'un catalyseur et une étape de sépara-
tion du mélange de produits issus de la réaction de
fluoruration caractérisé en ce que le flux gazeux issu de la
réaction est comprimé à l'aide d'un compresseur avant
d'être soumis à l'étape de séparation.

La présente invention a également pour objet un dispo-
sitif permettant la mise en oeuvre dudit procédé.

FR 2 901 790 - A1



La présente invention concerne un procédé de fabrication des hydrofluorocarbures en faisant réagir des hydro(fluoro)chlorocarbures ou chlorocarbures avec de l'acide fluorhydrique. Elle a également pour objet un dispositif permettant la mise en œuvre dudit procédé.

5 Il est maintenant établi qu'à cause de leur coefficient important d'action sur l'ozone, les chlorofluorocarbures devront à longue échéance être remplacés par des fluides frigorigènes ne contenant pas de chlore. Le 1,1,1,2-tetrafluoroéthane (134a), le difluorométhane (32) et le pentafluoroéthane (125) sont notamment utilisés comme substituts des chlorofluorocarbures.

10 Le document EP 554165 concerne un procédé continu de fabrication du 1,1,1,2-tetrafluoroéthane (134a) à partir de 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane et d'acide fluorhydrique. Ce document enseigne d'effectuer la fluoration à une pression comprise entre 10 - 15 bars absolus pour réaliser économiquement la séparation d'HCl anhydre du 134a.

15 Le document EP 760808 décrit un procédé de fabrication du 1-chloro-1,2,2,2-tetrafluoroéthane (124) comme produit majoritaire ainsi que le 1-chloro-1,1,2,2-tetrachlorofluoroéthane (124a) et pentafluoroéthane (125) en faisant réagir du perchloroéthylène (PER) avec de l'acide fluorhydrique (HF) en phase gaz en présence d'un catalyseur dans un réacteur. Le produit de la réaction est
20 ensuite soumis à une distillation pour donner un distillat comprenant du chlorure de l'hydrogène (HCl), du 124, 124a et 125 et une fraction au fond comprenant du PER, de l'HF et des intermédiaires organiques. Cette fraction avant d'être recyclée au réacteur, est soumise à une étape de séparation de phase pour séparer essentiellement de l'HF du mélange de PER et des intermédiaires
25 organiques. Cette étape de séparation de phase est nécessaire pour mieux contrôler le ratio molaire des réactifs alimentant le réacteur.

Le document EP 734366 décrit un procédé de fabrication du pentafluoroéthane en faisant réagir dans la première étape un perhaloéthylène ou pentahaloéthane avec de l'HF en phase gaz en présence d'un catalyseur.
30 Ce document enseigne de mettre en œuvre cette étape à une pression pouvant aller jusqu'à 30 bar absolu, en particulier à pression comprise entre 5 et 20 bar absolu pour faciliter la circulation du flux gazeux dans l'installation.

Le document EP 1110936 décrit une méthode de préparation des composés fluoroéthanes en faisant réagir au moins un composé choisi parmi le PER, le dichlorotrifluoroéthane (123) et 124 avec de l'HF en présence d'un catalyseur d'oxyfluorure de chrome ayant une teneur en fluor d'au moins 30 %
5 en poids. Ce document enseigne d'opérer la réaction de fluorination à une pression qui sera fonction des conditions de séparation des produits et de purification.

De même, le document EP 1024124 enseigne qu'au cas où la séparation du 125 des produits de la réaction est mise en œuvre à une pression supérieure à la pression atmosphérique, l'étape de fluoration est souvent
10 conduite à pression élevée.

Par ailleurs, le document EP 669303 décrit un procédé de séparation d'un mélange gazeux issu d'une réaction de production de difluorométhane par fluoration du chlorure de méthylène avec de l'HF en phase gazeuse. Ce
15 document enseigne d'opérer par distillation et à pression élevée, c'est-à-dire supérieure à 10 bars absolus pour séparer efficacement le difluorométhane de l'HF.

On constate d'une manière générale que l'étape de fluoration dans un procédé de fabrication d'hydrofluorocarbures de l'art antérieur est souvent mise
20 en œuvre à une pression imposée par les conditions opératoires des étapes ultérieures. On constate également que l'art antérieur recommande une pression élevée pour séparer efficacement les produits de la réaction de fluoration.

La présente invention propose un procédé de fabrication des
25 hydrofluorocarbures comprenant une étape de fluoration en phase gazeuse des hydro(fluoro)chlorocarbures ou chlorocarbures en présence d'un catalyseur, et ne présentant pas les contraintes des procédés décrits dans l'art antérieur.

Le procédé de fabrication des hydrofluorocarbures comprend (i) une étape au cours de laquelle au moins un hydro(fluoro)chlorocarbure ou
30 chlorocarbure réagit ou réagissent avec de l'acide fluorhydrique en phase gazeuse en présence d'un catalyseur et (ii) une étape de séparation du mélange de produits issus de l'étape de fluoration (i) caractérisé en ce que le

flux gazeux issu de l'étape de fluoration (i) est comprimé à l'aide d'un compresseur avant d'être soumis à l'étape de séparation.

De préférence, l'hydro(fluoro)chlorocarbure ou chlorocarbure est choisi parmi le dichlorométhane, le 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane, le 1,1,1,3,3-pentachloropropane, le 1,1,1,3,3-pentachlorobutane, le 1-chloro-1,2,2,2-tetrafluoroéthane, le 1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroéthane et le perchloroéthylène. Le dichlorométhane, le 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane et le perchloroéthylène sont avantageusement choisis.

L'étape de fluoration est avantageusement mise en œuvre à une pression absolue comprise entre 1 et 5 bar. Une pression absolue comprise entre 1 et 3 bar est particulièrement préférée.

La température à laquelle l'hydro(fluoro)chlorocarbure ou chlorocarbure réagit ou réagissent avec de l'acide fluorhydrique en phase gazeuse en présence d'un catalyseur peut être comprise entre 200 et 430°C, de préférence entre 250 et 350 °C.

Le ratio molaire HF/réactifs organiques de l'étape de fluoration peut être compris entre 5 et 60, de préférence entre 10 et 40 et avantageusement compris entre 15 et 25.

L'étape de fluoration peut être mise en œuvre dans un réacteur isotherme ou adiabatique construit à partir des matériaux résistant à la corrosion, par exemple HASTELLOY et INCONEL.

Tout catalyseur de fluoration peut convenir au procédé de la présente invention. Le catalyseur utilisé comprend de préférence les oxydes, halogénures, oxyhalogénures ou sels minéraux de chrome, d'aluminium, de cobalt, de manganèse, de nickel, de fer ou de zinc, et pouvant être supporté.

On utilise de préférence un catalyseur à base d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) incluant éventuellement un autre métal de degré d'oxydation supérieur à zéro et sélectionné parmi le Ni, Co, Mn et Zn. Avantageusement, ce catalyseur peut être supporté sur de l'alumine, de l'aluminium fluoré ou de l'oxyfluorure d'aluminium.

Pour cette invention, on préférera des catalyseurs mixtes composés d'oxydes, d'halogénures et/ou d'oxyhalogénures de nickel et de chrome

déposés sur un support constitué de fluorure d'aluminium ou d'un mélange de fluorure d'aluminium et d'alumine tels que décrits par exemple dans les brevets FR 2 669 022 et EP-B-0 609 124.

5 Lorsqu'on utilise un catalyseur mixte de nickel/chrome, on recommandera les catalyseurs contenant, en masse, de 0,5 à 20 % de chrome et de 0,5 à 20 % de nickel et plus particulièrement ceux contenant de 2 à 10 % en masse de chacun des métaux dans un rapport atomique nickel/chrome compris entre 0,1 et 5, de préférence voisin de 1.

10 Le flux gazeux issu de l'étape de fluoration est en général comprimé à une pression voisine de celle de l'étape de séparation, de préférence comprise entre 5 et 20 bar, avantageusement comprise entre 10 et 15 bar. Ceci permet de mettre en œuvre l'étape de séparation dans des conditions énergétiques favorables et de récupérer l'essentiel, de préférence 99% en poids, de l'acide fluorhydrique non réagi dans l'étape de fluoration.

15 Préalablement à l'étape de compression, une partie ou la totalité du flux gazeux issu de l'étape de fluoration est de préférence refroidi pour donner une phase liquide et une phase gazeuse. La phase gazeuse est ensuite soumise à l'étape de compression et la phase liquide est pompée jusqu'à la pression souhaitée. La phase gazeuse comprimée ainsi que la phase liquide après
20 pompage sont soumises à l'étape de séparation.

 L'étape de séparation comprend de préférence une étape de distillation au cours de laquelle le composé hydrofluorocarbure et l'acide chlorhydrique sont éliminés par le haut de la colonne et de l'acide fluorhydrique, l'hydro(fluoro)chlorocarbure ou chlorocarbure non réagi ainsi que les composés
25 intermédiaires récupérés au bas de la colonne peuvent être recyclés à l'étape de fluoration.

 L'étape de distillation est de préférence mise en œuvre à une pression absolue comprise entre 5 et 20 bar, avantageusement comprise entre 10 et 15 bar.

30 Le procédé de la présente invention peut être mis en œuvre en continu ou discontinu, mais on préfère opérer en continu.

Bien que cela ne soit pas nécessaire pour la réaction de fluoration, il peut être judicieux d'introduire avec les réactifs, de l'oxygène ou du chlore à faible teneur. Cette teneur peut varier selon les conditions opératoires entre 0,02 et 1 % molaire par rapport aux réactifs entrant dans le réacteur.

5 L'introduction de l'oxygène ou du chlore pourra se faire de manière continue ou séquentielle.

En référence à la figure unique, est décrit un mode de réalisation de l'invention. On alimente un réacteur (110), contenant un catalyseur à base d'oxyde de chrome supporté, à l'aide d'un flux gazeux (105) comprenant d'une
10 part du perchloroéthylène (101), de l'acide fluorhydrique (102) et d'autre part de l'HF, du PER non réagis et des composés intermédiaires (123 et 124) recyclés en provenance du flux (104). Le flux gazeux (105) est préchauffé avant l'introduction dans le réacteur maintenu à une température de 350°C. La pression dans le réacteur est d'environ 3 bar absolu. Le flux gazeux (108)
15 sortant du réacteur est d'abord comprimé à l'aide du compresseur (109) à une pression d'environ 15 bar absolu avant d'être envoyé à la colonne de distillation (111) pour donner en haut, une fraction de produits légers comprenant notamment du pentafluoroéthane et de l'HCl et en bas, une fraction de produits lourds comprenant de l'HF, du PER et des composés intermédiaires
20 (majoritairement du 2,2-dichloro-1,1,1-trifluoroéthane et du 2-chloro-1,1,1,2-tetrafluoroéthane). La fraction de produits lourds quitte la colonne de distillation par le bas et est ensuite recyclée au réacteur tandis que la fraction de produits légers est soumise à une étape de distillation pour séparer l'HCl du pentafluoroéthane. Le pentafluoroéthane est ensuite purifié.

25 La présente invention a également pour objet une installation comprenant notamment un évaporateur (non représenté), un réacteur (110) contenant le catalyseur, des arrivées de réactifs, un compresseur (109), une colonne de distillation (111) pour séparer l'HCl et l'hydrofluorocarbure en tête et récupérer l'essentiel de l'acide fluorhydrique non réagi en bas de la colonne et
30 une colonne de distillation (non représentée) pour séparer l'HCl de l'hydrofluorocarbure. Cette installation est apte à être utilisée pour la fabrication des hydrofluorocarbures.

La présente invention permet de fabriquer plusieurs hydrofluorocarbures différents à l'aide d'une même installation. Par ailleurs, le fait d'opérer l'étape de fluoration dans des conditions indépendantes de celles de l'étape de séparation permet d'augmenter la durée de vie du catalyseur.

REVENDEICATIONS

1) Procédé de fabrication des hydrofluorocarbures comprenant (i) une étape au cours de laquelle au moins un hydro(fluoro)chlorocarbure ou chlorocarbure réagit ou réagissent avec de l'acide fluorhydrique en phase gazeuse en présence d'un catalyseur et (ii) une étape de séparation du mélange de produits issus de l'étape de fluoration caractérisé en ce que le flux gazeux issu de l'étape de fluoration est comprimé à l'aide d'un compresseur avant d'être soumis à l'étape de séparation.

2) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que préalablement à l'étape de compression, le flux gazeux issu de l'étape de fluoration est en partie ou en totalité refroidi pour donner une phase gazeuse et une phase liquide.

3) Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que la phase liquide est pompée avant d'être soumise à l'étape de séparation.

4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'étape de fluoration est mise en œuvre à une pression absolue comprise entre 1 et 5 bar, de préférence entre 1 et 3 bar.

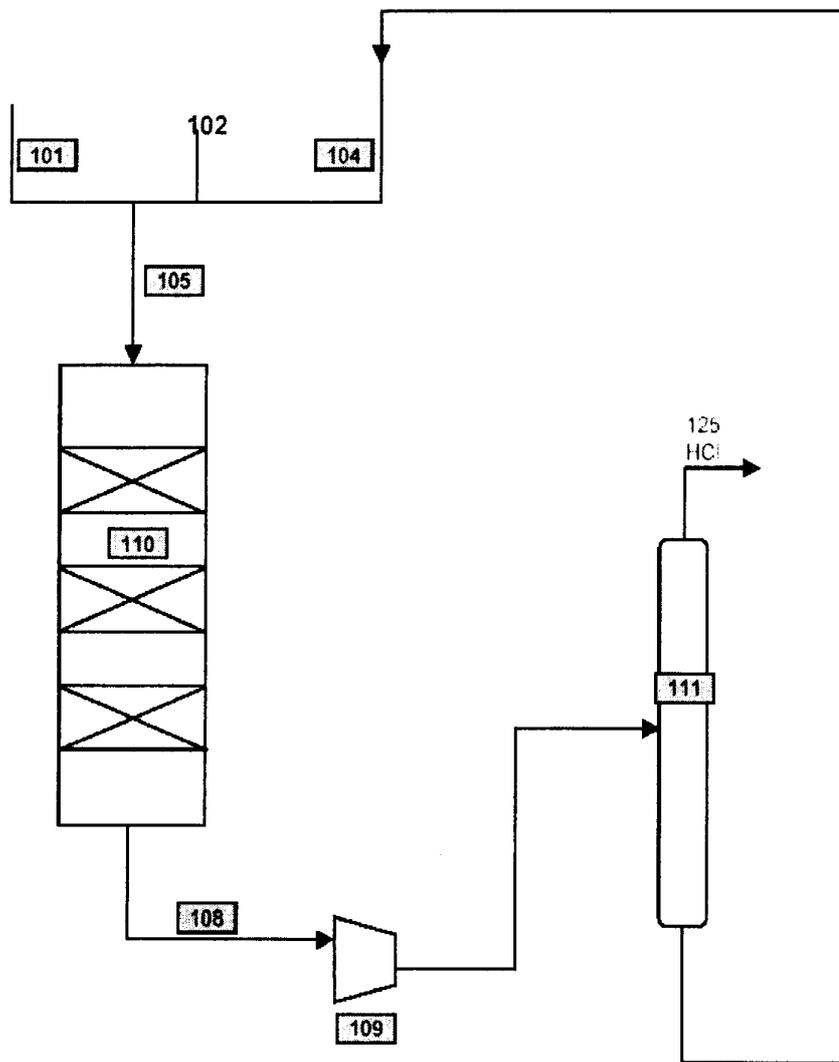
5) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le flux issu de l'étape de fluoration est comprimé à une pression comprise entre 5 et 20 bar et de préférence entre 10 et 15 bar.

6) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que l'hydro(fluoro)chlorocarbure ou chlorocarbure est choisi parmi le dichlorométhane, le 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane, le 1,1,1,3,3-pentachloropropane, le 1,1,1,3,3-pentachlorobutane, le 1-chloro-1,2,2,2-tetrafluoroéthane, le 1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroéthane et le perchloroéthylène.

7) Installation apte à être utilisée pour la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant un évaporateur (non représenté), un réacteur (110) contenant le catalyseur, des arrivées de réactifs, un compresseur (109), une colonne de distillation (111) pour séparer l'HCl et l'hydrofluorocarbure en tête et récupérer l'essentiel de l'acide fluorhydrique non

réagi en bas de la colonne et une colonne de distillation (non représentée) pour séparer l'HCl de l'hydrofluorocarbure.

FIGURE UNIQUE



**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0605523 FA 682434**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 02-02-2007

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0805137	A1	05-11-1997	DE 69517055 D1	21-06-2000
			DE 69517055 T2	26-10-2000
			ES 2147857 T3	01-10-2000
			WO 9611176 A1	18-04-1996
			US 5849160 A	15-12-1998

EP 1024125	A1	02-08-2000	AT 238259 T	15-05-2003
			CN 1273576 A	15-11-2000
			DE 69813859 D1	28-05-2003
			DE 69813859 T2	18-12-2003
			ES 2192335 T3	01-10-2003
			WO 9919286 A1	22-04-1999
			JP 3496708 B2	16-02-2004
			JP 11116511 A	27-04-1999
			US 6392106 B1	21-05-2002

WO 9606062	A	29-02-1996	CA 2197060 A1	29-02-1996
			CN 1160390 A	24-09-1997
			DE 69514369 D1	10-02-2000
			DE 69514369 T2	19-10-2000
			EP 0777638 A1	11-06-1997
			ES 2141370 T3	16-03-2000
			HK 1002656 A1	23-03-2001
			JP 10505341 T	26-05-1998
			JP 3843125 B2	08-11-2006
			PT 777638 T	28-04-2000
			US 5962753 A	05-10-1999
			ZA 9506775 A	26-02-1996

WO 9806685	A	19-02-1998	AU 3779297 A	06-03-1998
			CA 2261190 A1	19-02-1998
			CN 1227535 A	01-09-1999
			DE 69708306 D1	20-12-2001
			DE 69708306 T2	02-05-2002
			EP 0923514 A1	23-06-1999
			ES 2168142 T3	01-06-2002
			JP 2000516604 T	12-12-2000
			KR 20000029895 A	25-05-2000
			US 6111151 A	29-08-2000
