

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international



9801553-9

RTMP's
copy!

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07C 17/20, 17/278, 19/08, 19/01		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/15540
			(43) Date de publication internationale: 1er mai 1997 (01.05.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP96/04315			(81) Etats désignés: AL, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) Date de dépôt international: 4 octobre 1996 (04.10.96)			
(30) Données relatives à la priorité: 95/12558 23 octobre 1995 (23.10.95) FR			
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du Prince-Albert 33, B-1050 Bruxelles (BE).			
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): WILMET, Vincent [BE/BE]; Rue Cour Boisacq 81, B-1301 Wavre (BE). JANSSENS, Francine [BE/BE]; Steenweg op Koningslo 106, B-1800 Vilvoorde (BE). SCHOEBRECHTS, Jean-Paul [BE/BE]; Allée des Vignes 7, B-5980 Grez-Doiceau (BE).			
(74) Mandataires: JACQUES, Philippe etc.; Solvay (Société Anonyme), Dépt. de la Propriété Industrielle, Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE).			Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: METHOD FOR PREPARING 1,1,1,3,3-PENTAFLUOROPROPANE			
(54) Titre: PROCEDE POUR LA PREPARATION DE 1,1,1,3,3-PENTAFLUOROPROPANE			
(57) Abstract			
1,1,1,3,3-pentafluoropropane may be prepared by reacting 1,1,1,3,3-pentachloropropane with hydrogen fluoride in the presence of a hydrofluorination catalyst. The 1,1,1,3,3-pentachloropropane may advantageously be prepared by reacting vinyl chloride with tetrachloromethane in the presence of a telomerisation catalyst and a nitrile.			
(57) Abrégé			
Du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane est produit par réaction entre du 1,1,1,3,3-pentachloropropane et du fluorure d'hydrogène, en présence d'un catalyseur d'hydrofluoration. Le 1,1,1,3,3-pentachloropropane peut avantageusement être obtenu par réaction entre du chlorure de vinyle et du tétrachlorométhane en présence d'un catalyseur de télomérisation et d'un nitrile.			

Procédé pour la préparation de 1,1,1,3,3-pentafluoropropane

La présente invention se rapporte à un procédé pour la préparation de 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa). Elle concerne plus particulièrement un procédé de préparation du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane au départ de 1,1,1,3,3-pentachloropropane.

5 Le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane est un substitut possible des hydrocarbures chlorofluorés entièrement ou partiellement halogénés (CFCs et HCFCs), suspectés d'avoir un effet néfaste sur la couche d'ozone. Il s'avère notamment particulièrement intéressant comme agent gonflant pour la préparation de matériaux polymériques expansés.

10 Dans la demande WO 95/05353, on a proposé de préparer du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane par réaction entre du 1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroéthane (HCFC-123) et du dichlorodifluorométhane (CFC-12), suivi de l'hydrogénation du 1,1,1,3,3-pentafluoroprop-2-ène obtenu. Le rendement de la première étape de ce procédé connu (synthèse du 1,1,1,3,3-pentafluoroprop-2-ène intermédiaire) est
15 toutefois très faible.

Dans la demande WO 95/04022, on a proposé de préparer du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane par un procédé en trois étapes, consistant, dans une première étape, en la préparation de 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane par réaction entre du tétrachlorométhane et du chlorure de vinylidène, dans une deuxième étape, en la
20 conversion de l'hexachloropropane obtenu en du 1,1,1,3,3-pentafluoro-3-chloropropane par réaction avec du fluorure d'hydrogène et, dans une troisième étape, en la réduction du pentafluorochloropropane obtenu en 1,1,1,3,3-pentafluoropropane par réaction avec de l'hydrogène. Ce procédé présente le désavantage de générer des quantités importantes de 1,1,1,3,3,3-
25 hexafluoropropane lors de la deuxième étape.

Dans la demande EP-A-611744, on a proposé de préparer du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane par réaction entre du 1,1,1,3,3-pentafluoro-2,3-dichloropropane et de l'hydrogène. Le 1,1,1,3,3-pentafluoro-2,3-dichloropropane utilisé comme matière première dans ce procédé connu n'est toutefois pas un
30 produit courant et il ne peut pas être aisément préparé.

La présente invention a pour but de fournir un procédé pour la préparation du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane qui ne présente pas les inconvénients

des procédés connus mentionnés ci-dessus, qui met en oeuvre des réactifs couramment ou aisément accessibles et qui présente un rendement élevé, répondant ainsi aux exigences économiques de l'industrie.

L'invention concerne dès lors un procédé pour la préparation de 1,1,1,3,3-pentafluoropropane, selon lequel on fait réagir du 1,1,1,3,3-pentachloropropane avec du fluorure d'hydrogène en présence d'un catalyseur d'hydrofluoration.

Dans le procédé selon l'invention, le catalyseur d'hydrofluoration 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 (groupes du tableau périodique des éléments anciennement dénommés IIIa, IVa, IVb, Va, Vb et VIb). On entend par dérivés des métaux, les hydroxydes, les oxydes et les sels organiques et inorganiques de ces métaux ainsi que leurs mélanges. On retient particulièrement les dérivés du titane, 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 14 (IVa) et 15 (Va) du tableau périodique des éléments, et plus particulièrement parmi les dérivés de l'étain et de l'antimoine. Dans le procédé selon l'invention, les dérivés préférés des métaux sont les 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 préférés selon la présente invention sont les chlorures, les fluorures et les chlorofluorures d'étain et d'antimoine, notamment le tétrachlorure d'étain et le pentachlorure d'antimoine. Le pentachlorure d'antimoine est tout particulièrement recommandé.

Dans le cas où le catalyseur est sélectionné parmi les fluorures et les chlorofluorures métalliques, ceux-ci peuvent être obtenus au départ d'un chlorure que l'on soumet à une fluoration au moins partielle. Cette fluoration peut par exemple être réalisée au moyen de fluorure d'hydrogène, préalablement à la mise en contact du catalyseur avec le 1,1,1,3,3-pentachloropropane. En variante, elle peut être réalisée in situ, au cours de la réaction du 1,1,1,3,3-pentachloropropane avec le fluorure d'hydrogène.

La quantité de catalyseur mise en oeuvre peut varier dans de larges limites. Elle est généralement d'au moins 0,001 mole de catalyseur par mole de 1,1,1,3,3-pentachloropropane. De préférence, elle est d'au moins 0,01 mole de catalyseur par mole de 1,1,1,3,3-pentachloropropane. En principe, il n'y a pas de limite supérieure à la quantité de catalyseur mise en oeuvre. Par exemple, dans un procédé réalisé en continu en phase liquide, le rapport molaire entre le catalyseur

- 3 -

et le 1,1,1,3,3-pentachloropropane peut atteindre 1000. En pratique toutefois, on utilise généralement au maximum environ 5 moles de catalyseur par mole de 1,1,1,3,3-pentachloropropane. De préférence, on ne dépasse pas environ 1 mole. De manière particulièrement préférée, on ne dépasse pas environ 0,5 mole de catalyseur par mole de 1,1,1,3,3-pentachloropropane.

Le rapport molaire entre le fluorure d'hydrogène et le 1,1,1,3,3-pentachloropropane mis en oeuvre est généralement d'au moins 5. De préférence, on travaille avec un rapport molaire d'au moins 8. Le rapport molaire entre le fluorure d'hydrogène et le 1,1,1,3,3-pentachloropropane mis en oeuvre ne dépasse en général pas 100. De préférence, il ne dépasse pas 50.

La température à laquelle s'effectue l'hydrofluoration est généralement d'au moins 50 °C. De préférence, elle est d'au moins 80 °C. La température ne dépasse en général pas 150 °C. De préférence, elle ne dépasse pas 130 °C. Avec du pentachlorure d'antimoine comme catalyseur, de bons résultats sont obtenus à une température de 100 à 120 °C.

Le procédé selon l'invention est de préférence réalisé en phase liquide. Dans ce cas, la pression est choisie de manière à maintenir le milieu réactionnel sous forme liquide. La pression mise en oeuvre varie en fonction de la température du milieu réactionnel. Elle est généralement de 2 bar à 40 bar. De manière préférée, on travaille à une température et à une pression auxquelles, en outre, le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane produit est au moins partiellement sous forme gazeuse, ce qui permet de le séparer aisément du milieu réactionnel.

Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre de manière continue ou discontinue. Il est entendu que la quantité de catalyseur mise en oeuvre est exprimée, dans un procédé discontinu, par rapport à la quantité initiale de 1,1,1,3,3-pentachloropropane mise en oeuvre et, dans un procédé continu, par rapport à la quantité stationnaire de 1,1,1,3,3-pentachloropropane présent dans la phase liquide.

Le temps de séjour des réactifs dans le réacteur doit être suffisant pour que la réaction du 1,1,1,3,3-pentachloropropane avec le fluorure d'hydrogène se réalise avec un rendement acceptable. Il peut être déterminé aisément en fonction des conditions opératoires retenues.

Le procédé selon l'invention peut être réalisé dans tout réacteur construit en un matériau résistant à la température, à la pression et aux réactifs utilisés, notamment au fluorure d'hydrogène. Il est avantageux de séparer du milieu réactionnel le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane et le chlorure d'hydrogène au fur et à

mesure qu'ils se forment et de maintenir ou de renvoyer dans le réacteur les réactifs non transformés, ainsi que les chlorofluoropropanes éventuellement formés par fluoration incomplète du 1,1,1,3,3-pentachloropropane. A cet effet, le procédé selon l'invention est avantageusement réalisé dans un réacteur équipé
5 d'un dispositif de soutirage d'un courant gazeux, ce dispositif consistant par exemple en une colonne de distillation et un condenseur de reflux surmontant le réacteur. Ce dispositif permet, par un réglage adéquat, de soutirer en phase gazeuse le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane et le chlorure d'hydrogène produits, tout en maintenant à l'état liquide dans le réacteur le 1,1,1,3,3-pentachloropropane et
10 la majeure partie du fluorure d'hydrogène non transformés, ainsi que, le cas échéant, la majeure partie des produits de fluoration partielle du 1,1,1,3,3-pentachloropropane.

Le 1,1,1,3,3-pentachloropropane mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention peut avantageusement être obtenu par réaction du chlorure de vinyle
15 avec du tétrachlorométhane, comme décrit par exemple par Kotora M. et al, Journal of Molecular Catalysis, (1992), vol. 77, p. 51-60. Il est ainsi possible d'obtenir le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane en deux étapes, au départ de produits aisément accessibles.

Dans une variante préférée, le procédé selon l'invention de préparation du
20 1,1,1,3,3-pentafluoropropane comprend une étape de télomérisation dans laquelle on fait réagir du chlorure de vinyle et du tétrachlorométhane en présence d'un catalyseur de télomérisation, de manière à obtenir du 1,1,1,3,3-pentachloropropane, et une étape ultérieure d'hydrofluoration dans laquelle on fait réagir le 1,1,1,3,3-pentachloropropane obtenu dans l'étape de télomérisation avec
25 du fluorure d'hydrogène, en présence d'un catalyseur d'hydrofluoration.

Le catalyseur de télomérisation peut être choisi parmi les composés des métaux des groupes 8 à 11 du tableau périodique des éléments (IUPAC 1988) et leurs mélanges. Les composés des métaux des groupes 8 et 11 sont préférés. On retient particulièrement les composés du fer et du cuivre, ceux du cuivre étant
30 tout particulièrement préférés. On entend par composés des métaux des groupes 8 à 11, les dérivés organiques et inorganiques de ces métaux ainsi que leurs mélanges. Les dérivés préférés sont les sels inorganiques, les chlorures étant particulièrement préférés. Des catalyseurs de télomérisation particulièrement préférés selon la présente invention sont le chlorure cuivreux, le chlorure
35 cuivrique et leurs mélanges. De très bons résultats ont été obtenus avec le chlorure de cuivre (I) (chlorure cuivreux).

- 5 -

La quantité de catalyseur de télomérisation mise en oeuvre peut varier dans de larges limites. Elle est généralement d'au moins 0,001 mole de catalyseur par mole de chlorure de vinyle. De préférence, elle est d'au moins 0,005 mole de catalyseur par mole de chlorure de vinyle. Dans un procédé réalisé en continu en phase liquide, le rapport molaire entre le catalyseur et le chlorure de vinyle dans le milieu réactionnel peut atteindre 1000. Dans un procédé réalisé en discontinu, on utilise généralement au maximum environ 0,5 mole de catalyseur, de préférence pas plus de 0,2 mole de catalyseur et, de manière particulièrement préférée, 0,1 mole ou moins de catalyseur par mole de chlorure de vinyle mis en oeuvre.

Un co-catalyseur peut être mis en oeuvre dans l'étape de télomérisation. Des amines peuvent être utilisées comme co-catalyseur, de préférence à une concentration de 0,1 à 20 moles par mole de catalyseur de télomérisation. Comme amines utilisables comme co-catalyseur dans l'étape de télomérisation du procédé selon l'invention, on peut citer les alcanolamines, les alkylamines et les amines aromatiques, par exemple l'éthanolamine, la n-butylamine, la n-propylamine, l'isopropylamine, la benzylamine et la pyridine.

Le rapport molaire entre le tétrachlorométhane et le chlorure de vinyle mis en oeuvre dans l'étape de télomérisation est généralement d'au moins 1,5. De préférence, on travaille avec un rapport molaire d'au moins 2. En principe, il n'y a pas de limite supérieure au rapport molaire entre le tétrachlorométhane et le chlorure de vinyle. Par exemple, dans un procédé réalisé en continu en phase liquide, le rapport molaire entre les quantités stationnaires de tétrachlorométhane et de chlorure de vinyle dans le milieu réactionnel peut atteindre 1000. Dans un procédé réalisé en discontinu, on met généralement en oeuvre au maximum environ 50 moles, de préférence au maximum 20 moles et, de manière particulièrement préférée, au maximum 10 moles de tétrachlorométhane par mole de chlorure de vinyle.

La température à laquelle s'effectue la télomérisation du chlorure de vinyle par le tétrachlorométhane est généralement d'au moins 25 °C. De préférence, elle est d'au moins 70 °C. La température de télomérisation ne dépasse en général pas 200 °C. De préférence, elle ne dépasse pas 160 °C. Avec du chlorure cuivreux comme catalyseur, de bons résultats sont obtenus à une température de 100 à 140 °C, en particulier à une température de 110 à 130 °C.

La réaction de télomérisation est généralement réalisée en phase liquide, avantageusement en présence d'un solvant. Des solvants utilisables dans l'étape de télomérisation sont notamment des alcools, tels que le méthanol, l'éthanol,

- 6 -

l'isopropanol et le tert-butanol et des nitriles, en particulier l'acétonitrile et le propionitrile. Les nitriles sont préférés. Le rapport molaire entre le solvant et le catalyseur de télomérisation ne dépasse en général pas 1000. De bons résultats ont été obtenus avec un rapport molaire entre le solvant et le catalyseur de télomérisation de 20 à 400.

Dans le procédé selon l'invention, la présence d'un nitrile est particulièrement avantageuse, spécialement lorsque le catalyseur de télomérisation est un chlorure, tout spécialement le chlorure cuivreux. L'invention concerne dès lors également un procédé de préparation de 1,1,1,3,3-pentachloropropane dans lequel on fait réagir du chlorure de vinyle et du tétrachlorométhane en présence d'un chlorure d'un métal des groupes 8 à 11 du tableau périodique des éléments (IUPAC 1988) et d'un nitrile, tels que définis et dans les conditions exposées plus haut.

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

Exemple 1 - Préparation du 1,1,1,3,3-pentachloropropane

Dans un autoclave de 1,5 l, revêtu d'une résine fluorocarbonée TEFLON®, équipé d'un agitateur mécanique et d'une sonde de température, on a introduit 4,43 moles d'acétonitrile, 6,57 moles de tétrachlorométhane, 0,11 mole de chlorure de cuivre (I) et 2,21 moles de chlorure de vinyle. L'autoclave a ensuite été plongé dans un bain thermostatisé, maintenu à une température de 120°C, pendant 66 h sous agitation continue. Après avoir atteint 8,5 bar, la pression autogène a diminué, atteignant 6 bar après 24 heures de réaction et 5,9 bar après 66 heures. L'autoclave a alors été refroidi, puis le milieu réactionnel a été distillé sous pression réduite. 380 g de 1,1,1,3,3-pentachloropropane ont été obtenus, ce qui représente un rendement de 80 % par rapport au chlorure de vinyle mis en oeuvre.

Exemples 2-3 - Préparation du 1,1,1,3,3-pentachloropropane

Dans l'autoclave décrit à l'exemple 1, on a introduit de l'acétonitrile (AcN) du tétrachlorométhane, du chlorure de cuivre (I) et du chlorure de vinyle (VC) dans les proportions rapportées au tableau I. Les conditions de réaction sous pression autogène et les résultats obtenus sont également présentés au tableau I.

TABLE I

exemple	2	3
rapport molaire VC/CCl ₄ /AcN/CuCl	1/6/2/0,07	1/3,1/2,2/0,03
Température de réaction	120 °C	115 °C
Durée de réaction	36 h	96 h
Conversion du VC (% de VC mis en oeuvre)	83 %	99 %
Sélectivité en 1,1,1,3,3-pentachloropropane (% du VC converti transformé en 1,1,1,3,3-pentachloropropane)	91 %	85 %

Exemple 4 - hydrofluoration du 1,1,1,3,3-pentachloropropane

- Dans un autoclave de 0,5 l en acier inoxydable HASTELLOY B2, 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 0,21 mole de 1,1,1,3,3-pentachloropropane, 0,076 mole de pentachlorure d'antimoine et 10 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 21 heures. La pression a été réglée à 25 bar. Un prélèvement réalisé après 2 heures de réaction a montré que plus de 99 % molaire du 1,1,1,3,3-pentachloropropane mis en oeuvre était déjà transformé, dont 66 % en 1,1,1,3,3-pentafluoropropane. Après 21 heures de réaction, quasi tout le 1,1,1,3,3-pentachloropropane mis en oeuvre était transformé, dont 92 % molaire en 1,1,1,3,3-pentafluoropropane et environ 6 % en chlorofluoropropanes intermédiaires, formés par fluoration incomplète du 1,1,1,3,3-pentachloropropane.



REVENDICATIONS

- 1 - Procédé pour la préparation de 1,1,1,3,3-pentafluoropropane, selon lequel on fait réagir du 1,1,1,3,3-pentachloropropane avec du fluorure d'hydrogène en présence d'un catalyseur d'hydrofluoration.
- 5 2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le catalyseur d'hydrofluoration est 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.
- 10 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le catalyseur d'hydrofluoration est choisi parmi les chlorures, les fluorures et les chlorofluorures d'étain et d'antimoine.
- 4 - Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le catalyseur mis en oeuvre est le pentachlorure d'antimoine.
- 15 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le catalyseur est mis en oeuvre en une quantité de 0,01 à 1 mole de catalyseur par mole de 1,1,1,3,3-pentachloropropane.
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel on met en oeuvre de 5 à 100 moles de fluorure d'hydrogène par mole de 1,1,1,3,3-pentachloropropane.
- 20 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel on réalise la réaction à une température d'environ 50 à 150 °C et à une pression de 2 à 40 bar.
- 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le 1,1,1,3,3-pentachloropropane mis en oeuvre est préparé par réaction entre du chlorure de vinyle et du tétrachlorométhane.
- 25 9 - Procédé selon la revendication 8, dans lequel on fait réagir le chlorure de vinyle et le tétrachlorométhane en présence d'un catalyseur de télomérisation.





10 - Procédé selon la revendication 9 dans lequel le catalyseur de télomérisation est choisi parmi les composés des métaux des groupes 8 à 11 du tableau périodique des éléments.

5 11 - Procédé selon la revendication 10 dans lequel le catalyseur de télomérisation est choisi parmi les composés du fer et du cuivre.

12 - Procédé selon la revendication 10 ou 11, dans lequel le catalyseur de télomérisation est un chlorure.

13 - Procédé selon la revendication 11 ou 12, dans lequel le catalyseur de télomérisation est du chlorure de cuivre (I).

10 14 - Procédé selon une quelconque des revendications 9 à 13 dans lequel on fait réagir le chlorure de vinyle et le tétrachlorométhane en présence d'un solvant.

15 - Procédé selon la revendication 14, dans lequel le solvant est un nitrile.

15 16 - Procédé selon la revendication 15, dans lequel le nitrile est choisi parmi l'acétonitrile et le propionitrile.

17 - Procédé de préparation de 1,1,1,3,3-pentachloropropane dans lequel on fait réagir du chlorure de vinyle et du tétrachlorométhane en présence d'un chlorure d'un métal des groupes 8 à 11 du tableau périodique des éléments (IUPAC 1988) et d'un nitrile.





REVENDICATIONS

- 1 - Procédé pour la préparation de 1,1,1,3,3-pentafluoropropane selon lequel on fait réagir du 1,1,1,3,3-pentachloropropane avec du fluorure d'hydrogène en présence d'un catalyseur d'hydrofluoration.
- 5 2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel on effectue la réaction en continu dans une phase liquide où on maintient un rapport molaire entre le catalyseur et le 1,1,1,3,3-pentachloropropane de 0,001 à 1000.
- 3 - Procédé selon la revendication 2, dans lequel on maintient un rapport molaire entre le catalyseur et le 1,1,1,3,3-pentachloropropane supérieur à 0,5.
- 10 4 - Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel on effectue la réaction à une température et sous une pression auxquelles le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane est gazeux et on soutire en phase gazeuse le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane et le chlorure d'hydrogène au fur et à mesure qu'ils se forment.
- 15 5 - Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le catalyseur d'hydrofluoration est choisi parmi les chlorures, les fluorures et les chlorofluorures d'étain et d'antimoine.
- 6 - Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le catalyseur mis en oeuvre est le pentachlorure d'antimoine.
- 20 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel on met en oeuvre de 5 à 100 moles de fluorure d'hydrogène par mole de 1,1,1,3,3-pentachloropropane.
- 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel on réalise la réaction à une température d'environ 50 à 150 °C et à une pression de 2
- 25 à 40 bar.
- 9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le 1,1,1,3,3-pentachloropropane mis en oeuvre est préparé par réaction entre du chlorure de vinyle et du tétrachlorométhane.



10 - Procédé de préparation de 1,1,1,3,3-pentachloropropane, utilisable notamment pour préparer du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane selon un procédé conforme à une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel on fait réagir en continu du chlorure de vinyle et du tétrachlorométhane en présence d'un catalyseur de télomérisation choisi parmi les composés du cuivre.

11 - Procédé selon la revendication 10, dans lequel la réaction est menée dans un milieu réactionnel où on maintient un rapport molaire entre le catalyseur et le chlorure de vinyle de 0,001 à 1000.

12 - Procédé selon la revendication 10 ou 11, dans lequel la réaction est menée dans un milieu réactionnel où on maintient un rapport molaire entre le tétrachlorométhane et le chlorure de vinyle de 1,5 à 1000.

13 - Procédé selon une quelconque des revendications 10 à 12, dans lequel le catalyseur de télomérisation est un composé organique du cuivre.

14 - Procédé selon une quelconque des revendications 10 à 12, dans lequel le catalyseur de télomérisation est un chlorure de cuivre, de préférence du chlorure de cuivre (I).

15 - Procédé selon une quelconque des revendications 9 à 14, dans lequel on réalise la réaction de télomérisation en présence d'un solvant.

16 - Procédé selon la revendication 15 dans lequel le solvant est un nitrile, de préférence l'acétonitrile ou le propionitrile.

17 - Procédé selon une quelconque des revendications 9 à 14, dans lequel on réalise la réaction de télomérisation en présence d'un co-catalyseur.

18 - Procédé selon la revendication 17 dans lequel le co-catalyseur est une amine.

Process for the preparation of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane

The present invention relates to a process for the preparation of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa). It also relates more particularly to a process for the preparation of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane from 1,1,1,3,3-pentachloropropane.

5 1,1,1,3,3-Pentafluoropropane is a possible substitute for wholly or partially halogenated chlorofluoro hydrocarbons (CFCs and HCFCs) suspected of having a detrimental effect on the ozone layer. In particular, it is found to be especially advantageous as a blowing agent for the preparation of expanded polymeric materials.

10 In application WO 95/05353 it has been proposed to prepare 1,1,1,3,3-pentafluoropropane by reaction between 1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroethane (HCFC-123) and dichlorodifluoromethane (CFC-12), followed by hydrogenation of the 1,1,1,3,3-pentafluoroprop-2-ene obtained. The yield of the first stage of this known process (synthesis of the 1,1,1,3,3-pentafluoroprop-2-ene intermediate) is, however, very low.

15 In application WO 95/04022 it has been proposed to prepare 1,1,1,3,3-pentafluoropropane by a three-stage process consisting, in a first stage, in the preparation of 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane by reaction between tetrachloromethane and vinylidene chloride, in a second stage in the conversion of the hexachloropropane obtained to 1,1,1,3,3-pentafluoro-3-chloropropane by reaction with hydrogen fluoride and, in a third stage, in the reduction of the pentafluorochloropropane obtained to
20 1,1,1,3,3-pentafluoropropane by reaction with hydrogen. This process has the disadvantage of giving rise to large quantities of 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane during the second stage.

25 In application EP-A-611744 it has been proposed to prepare 1,1,1,3,3-pentafluoropropane by reaction between 1,1,1,3,3-pentafluoro-2,3-

dichloropropane and hydrogen. The 1,1,1,3,3-pentafluoro-2,3-dichloropropane employed as raw material in this known process is not, however, a common product and cannot be easily prepared.

5 The objective of the present invention is to provide a process for the preparation of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane which does not exhibit the disadvantages of the abovementioned known processes, which uses reactants that are commonly or easily accessible and which has a high yield, thus meeting industrial economic requirements.

10 The invention consequently relates to a process for the preparation of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane, according to which 1,1,1,3,3-pentachloropropane is reacted with hydrogen fluoride in the presence of a hydrofluorination catalyst.

15 In the process according to the invention the hydrofluorination catalyst is advantageously chosen from the derivatives of metals of groups 3, 4, 5, 13, 14 and 15 of the Periodic Table of the elements (IUPAC 1988) and their mixtures (groups of the Periodic Table of the elements which were previously called IIIA, IVa, IVb, Va, Vb and VIb). The derivatives of the metals are intended to mean the hydroxides, oxides and the organic or inorganic salts of these metals, as well as their mixtures. Those particularly
20 adopted are the titanium, tantalum, molybdenum, boron, tin and antimony derivatives. The catalyst is preferably chosen from the derivatives of metals of groups 14 (IVa) and 15 (Va) of the Periodic Table of the elements, and more particularly from tin and antimony derivatives. In the process according to the invention the preferred derivatives of the metals are the salts and
25 these are preferably chosen from the halides and more particularly from chlorides, fluorides and chlorofluorides. Particularly preferred hydrofluorination catalysts according to the present invention are tin and antimony chlorides, fluorides and chlorofluorides, especially tin tetrachloride and antimony pentachloride. Antimony pentachloride is very particularly recommended.
30

In the case where the catalyst is selected from metal fluorides and

chlorofluorides, these can be obtained from a chloride which is subjected to an at least partial fluorination. This fluorination may, for example, be carried out by means of hydrogen fluoride, before the catalyst is brought into contact with 1,1,1,3,3-pentachloropropane. In an alternative form, it may be carried out in situ, during the reaction of 1,1,1,3,3-pentachloropropane with hydrogen fluoride.

The quantity of catalyst used can vary within wide limits. It is generally at least 0.001 mole of catalyst per mole of 1,1,1,3,3-pentachloropropane. It is preferably at least 0.01 mole of catalyst per mole of 1,1,1,3,3-pentachloropropane. In principle there is no upper limit to the quantity of catalyst used. For example, in a process carried out continuously in liquid phase, the molar ratio of the catalyst to 1,1,1,3,3-pentachloropropane may reach 1000. In practice, however, at most approximately 5 moles of catalyst are generally employed per mole of 1,1,1,3,3-pentachloropropane. Approximately 1 mole is preferably not exceeded. In a particularly preferred manner, approximately 0.5 moles of catalyst per mole of 1,1,1,3,3-pentachloropropane are generally not exceeded.

The molar ratio of hydrogen fluoride to the 1,1,1,3,3-pentachloropropane used is generally at least 5. The work is preferably done with a molar ratio of at least 8. The molar ratio of hydrogen fluoride to the 1,1,1,3,3-pentachloropropane used generally does not exceed 100. It preferably does not exceed 50.

The temperature at which the hydrofluorination is performed is generally at least 50°C. It is preferably at least 80°C. The temperature generally does not exceed 150°C. It preferably does not exceed 130°C. With antimony pentachloride as catalyst good results are obtained at a temperature of 100 to 120°C.

The process according to the invention is preferably carried out in liquid phase. In this case the pressure is chosen so as to keep the reaction mixture in liquid form. The pressure used varies as a function of the tempe-

5 rature of the reaction mixture. It is generally from 2 bar to 40 bar. The work is preferably carried out at a temperature and pressure at which, furthermore, the 1,1,1,3,3-pentafluoropropane produced is at least partially in gaseous form, which enables it to be easily isolated from the reaction mixture.

10 The process according to the invention may be carried out continuously or noncontinuously. It is to be understood that, in a noncontinuous process, the quantity of catalyst used is expressed in relation to the initial quantity of 1,1,1,3,3-pentachloropropane used and, in a continuous process, in relation to the stationary quantity of 1,1,1,3,3-pentachloropropane present in the liquid phase.

15 The residence time of the reactants in the reactor must be sufficient for the reaction of 1,1,1,3,3-pentachloropropane with hydrogen fluoride to take place with an acceptable yield. It can easily be determined as a function of the operating conditions adopted.

20 The process according to the invention can be carried out in any reactor made of a material that is resistant to the temperature, the pressure and the reactants employed, especially to hydrogen fluoride. It is advantageous to separate the 1,1,1,3,3-pentafluoropropane and the hydrogen chloride from the reaction mixture as they are being formed and to keep in, or return to, the reactor the unconverted reactants, as well as the chloro-fluoropropanes possibly formed by incomplete fluorination of 1,1,1,3,3-pentachloropropane. To this end the process according to the invention is advantageously carried out in a reactor equipped with a device for drawing
25 off a gas stream, this device consisting, for example, of a distillation column and a reflux condenser mounted above the reactor. By means of suitable control, this device makes it possible to draw off in vapour phase the 1,1,1,3,3-pentafluoropropane and hydrogen chloride which are produced while keeping in the reactor, in the liquid state, the unconverted
30 1,1,1,3,3-pentachloropropane and most of the hydrogen fluoride, as well as, where appropriate, most of the products of partial fluorination of

1,1,1,3,3-pentachloropropane.

The 1,1,1,3,3-pentachloropropane used in the process according to the invention can advantageously be obtained by reaction of vinyl chloride with tetrachloromethane, as described, for example, by M. Kotorá et al.,
5 Journal of Molecular Catalysis, (1992), vol. 77, p. 51-60. It is thus possible to obtain 1,1,1,3,3-pentafluoropropane in two stages from easily accessible materials.

In a preferred alternative form the process according to the invention for the preparation of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane includes a telomeri-
10 zation stage in which vinyl chloride and tetrachloromethane are reacted in the presence of a telomerization catalyst, so as to obtain 1,1,1,3,3-pentachloropropane, and the subsequent hydrofluorination stage in which the 1,1,1,3,3-pentachloropropane obtained in the telomerization stage is reacted with hydrogen fluoride in the presence of a hydrofluorination catalyst.

15 The telomerization catalyst may be chosen from the compounds of metals from groups 8 to 11 of the Periodic Table of the elements (IUPAC 1988) and their mixtures. Compounds of metals of groups 8 and 11 are preferred. Iron and copper compounds are adopted in particular, those of copper being very particularly preferred. Compounds of metals of groups 8
20 to 11 are intended to mean the organic and inorganic derivatives of these metals and their mixtures. The preferred derivatives are the inorganic salts, the chlorides being particularly preferred. Telomerization catalysts which are particularly preferred according to the present invention are cuprous chloride, cupric chloride and their mixtures. Very good results have been
25 obtained with copper(I) chloride(cuprous chloride).

The quantity of telomerization catalyst used can vary within wide limits. It is generally at least 0.001 mole of catalyst per mole of vinyl chloride. It is preferably at least 0.005 moles of catalyst per mole of vinyl chloride. In a process carried out continuously in liquid phase the molar
30 ratio of the catalyst to vinyl chloride in the reaction mixture can reach 1000. In a process carried out noncontinuously at most approximately 0.5 moles of

catalyst are preferably employed, preferably not more than 0.2 moles of catalyst and, in a particularly preferred manner 0.1 mole or less of catalyst per mole of vinyl chloride used.

5 A cocatalyst can be used in the telomerization stage. Amines can be employed as cocatalyst, preferably in a concentration of 0.1 to 20 moles per mole of telomerization catalyst. Amines which may be mentioned as being usable as cocatalyst in the telomerization stage of the process according to the invention are alkanolamines, alkylamines and aromatic amines, for example ethanolamine, n-butylamine, n-propylamine, isopropylamine,
10 benzylamine and pyridine.

The molar ratio of tetrachloromethane to the vinyl chloride used in the telomerization stage is generally at least 1.5. The work is preferably done with a molar ratio of at least 2. In principle there is no upper limit to the molar ratio of tetrachloromethane to vinyl chloride. For example, in a
15 process carried out continuously in liquid phase, the molar ratio of the stationary quantities of tetrachloromethane and vinyl chloride in the reaction mixture may reach 1000. In a process carried out noncontinuously at most approximately 50 moles, preferably at most 20 moles and, in a particularly preferred manner, at most 10 moles of tetrachloromethane are generally
20 used per mole of vinyl chloride.

The temperature at which the telomerization of vinyl chloride with tetrachloromethane is performed is generally at least 25°C. It is preferably at least 70°C. In general the telomerization temperature does not exceed 200°C. It preferably does not exceed 160°C. With cuprous chloride as
25 catalyst good results have been obtained at a temperature of 100 to 140°C, in particular at a temperature of 110 to 130°C.

The telomerization reaction is generally carried out in liquid phase, advantageously in the presence of a solvent. Solvents that can be employed in the telomerization stage are especially alcohols such as methanol, ethanol,
30 isopropanol and tert-butanol, and nitriles, in particular acetonitrile and propionitrile. Nitriles are preferred. The molar ratio of the solvent to the

telomerization catalyst generally does not exceed 1000. Good results have been obtained with a molar ratio of the solvent to the telomerization catalyst of 20 to 400.

5 In the process according to the invention the presence of a nitrile is particularly advantageous, especially when the telomerization catalyst is a chloride, most especially cuprous chloride. The invention consequently also relates to a process for the preparation of 1,1,1,3,3-pentachloropropane, in which vinyl chloride and tetrachloromethane are reacted in the presence of a chloride of a metal of groups 8 to 11 of the Periodic Table of the elements
10 (IUPAC 1988) and of a nitrile, as defined and in the conditions described above.

The examples hereinafter illustrate the invention without any limitation being implied.

Example 1 - Preparation of 1,1,1,3,3-pentachloropropane

15 4.43 moles of acetonitrile, 6.57 moles of tetrachloromethane, 0.11 mole of copper(I) chloride and 2.21 moles of vinyl chloride were introduced into a 1.5 l autoclave lined with a Teflon® fluorocarbon resin, equipped with a mechanical stirrer and a temperature probe. The autoclave was then immersed in a thermostated bath maintained at a temperature of
20 120°C for 66 h with continuous stirring. After having reached 8.5 bar the autogenous pressure decreased, reaching 6 bar after 24 hours' reaction and 5.9 bar after 66 hours. The autoclave was then cooled and then the reaction mixture was distilled at reduced pressure. 380 g of
25 1,1,1,3,3-pentachloropropane were obtained, which represents a yield of 80 % relative to the vinyl chloride used.

Examples 2-3 - Preparation of 1,1,1,3,3-pentachloropropane

Acetonitrile (AcN), tetrachloromethane, copper(I) chloride and vinyl chloride (VC) were introduced into the autoclave described in Example I in the proportions reported in Table I. The conditions of reaction under
30 autogenous pressure and the results obtained are also presented in Table 1.

TABLE 1

Example	2	3
VC/CCl ₄ /AcN/CuCl molar ratio	1/6/2/0.07	1/3.1/2.2/0.03
Reaction temperature	120°C	115°C
Reaction period	36 h	96 h
VC conversion (% of VC used)	83 %	99 %
Selectivity for 1,1,1,3,3-pentachloro- propane (% of the VC converted transformed into 1,1,1,3,3-pentachloropropane	91 %	85 %

Example 4 - Hydrofluorination of 1,1,1,3,3-pentachloropropane

0.21 moles of 1,1,1,3,3-pentachloropropane, 0.076 moles of antimony pentachloride and 10 moles of hydrogen fluoride were introduced into a 0.5 l autoclave made of Hastelloy B2 stainless steel, equipped with a bladed mechanical stirrer, a temperature probe and a dip pipe enabling liquid phase samples to be taken during the test. The autoclave was then immersed in a thermostated bath maintained at a temperature of 120°C with continuous stirring for 21 hours. The pressure was controlled at 25 bar. A sample taken after 2 hours' reaction showed that more than 99 mol% of the 1,1,1,3,3-pentachloropropane used was already converted, including 66 % to 1,1,1,3,3-pentafluoropropane. After 21 hours' reaction virtually all the 1,1,1,3,3-pentachloropropane used was converted, including 92 mol% to 1,1,1,3,3-pentafluoropropane and approximately 6 % to intermediate chloro-fluoropropanes formed by incomplete fluorination of

- 9 -

1,1,1,3,3-pentachloropropane.



CLAIMS

1. Process for the preparation of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane, according to which 1,1,1,3,3-pentachloropropane is reacted with hydrogen fluoride in the presence of a hydrofluorination catalyst.
- 5 2. Process according to Claim 1, in which the hydrofluorination catalyst is chosen from the derivatives of metals of groups 3, 4, 5, 13, 14 and 15 of the Periodic Table of the elements (IUPAC 1988) and their mixtures.
3. Process according to Claim 1 or 2, in which the hydrofluorination catalyst is chosen from tin and antimony chlorides, fluorides and chloro-
10 fluorides.
4. Process according to any one of Claims 1 to 3, in which the catalyst used is antimony pentachloride.
5. Process according to any one of Claims 1 to 4, in which the catalyst is used in a quantity of 0.01 to 1 mole of catalyst per mole of 1,1,1,3,3-
15 pentachloropropane.
6. Process according to any one of Claims 1 to 5, in which from 5 to 100 moles of hydrogen fluoride are used per mole of 1,1,1,3,3-pentachloropropane.
7. Process according to any one of Claims 1 to 6, in which the reaction
20 is carried out at a temperature of approximately 50 to 150°C and at a pressure of 2 to 40 bar.
8. Process according to any one of Claims 1 to 7, in which the 1,1,1,3,3-pentachloropropane used is prepared by reaction between vinyl chloride and tetrachloromethane.
- 25 9. Process according to Claim 8, in which vinyl chloride and



tetrachloromethane are reacted in the presence of a telomerization catalyst.

10. Process according to Claim 9, in which the telomerization catalyst is chosen from the compounds of metals of groups 8 to 11 of the Periodic Table of the elements.
- 5 11. Process according to Claim 10, in which the telomerization catalyst is chosen from iron and copper compounds.
12. Process according to Claim 10 or 11, in which the telomerization catalyst is a chloride.
- 10 13. Process according to Claim 11 or 12, in which the telomerization catalyst is copper(I) chloride.
14. Process according to any one of Claims 9 to 13, in which vinyl chloride and tetrachloromethane are reacted in the presence of a solvent.
- 15 15. Process according to Claim 14, in which the solvent is a nitrile.
16. Process according to Claim 15, in which the nitrile is chosen from acetonitrile and propionitrile.
17. Process for the preparation of 1,1,1,3,3-pentachloropropane in which vinyl chloride and tetrachloromethane are reacted in the presence of a chloride of a metal of groups 8 to 11 of the Periodic Table of the elements (IUPAC 1988) and of a nitrile.

ABSTRACT

Process for the preparation of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane

1,1,1,3,3-Pentafluoropropane is produced by reaction between 1,1,1,3,3-pentachloropropane and hydrogen fluoride in the presence of a hydrofluorination catalyst. The 1,1,1,3,3-pentachloropropane may advantageously be obtained by reaction between vinyl chloride and tetrachloromethane in the presence of a telomerization catalyst and of a nitrile.

No figure.