

La chimie des fluorés d'Arkema

Partie II - Des CFC aux HFC

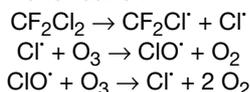
Philippe Bonnet et Éric Lacroix

Résumé	La prise de conscience de l'impact des CFC sur la couche d'ozone a conduit la communauté internationale à mettre sur pied le protocole de Montréal en 1987 et le « US Clean Air Act » en 1990 pour en interdire l'utilisation. Les industriels producteurs de CFC se sont alors lancés dans de vastes programmes de R & D visant à les remplacer par des produits de substitution ne contenant plus de chlore : les hydrofluorocarbones (HFC), commercialisés dès le début des années 90. La synthèse de ces composés s'effectue par des procédés de fluoration avec l'acide fluorhydrique. La catalyse mise en jeu dans ces procédés, qui peuvent être conduits en phase gaz ou en phase liquide, connaît depuis une quinzaine d'années de nombreux développements qui ont débouché sur la mise sur le marché d'une gamme étendue de HFC. Arkema, l'un des leaders mondiaux de fourniture des HFC, poursuit son développement dans le respect des nouvelles réglementations, telles que le protocole de Kyoto, visant à réduire les gaz à effet de serre.
Mots-clés	Chlorofluorocarbones (CFC), hydrofluorocarbones (HFC), acide fluorhydrique, catalyse, fluoration, procédés.
Abstract	The chemistry of fluorinated products: from CFCs to HFCs The high ozone depletion potential of CFCs led the international community to set up regulations such as the "Montreal protocol" in 1987 and the "US Clean Air Act" in 1990 whose objective was the ban of CFCs. The CFC producers have therefore launched important R&D programs to substitute CFCs by non chlorine containing-products (hydrofluorocarbons or HFCs), available on the market since the beginning of the 90's. The synthesis of these products deals with fluorination processes with fluorhydric acid. For more than 15 years, important developments have been made in the field of catalysis used in these processes (gas and liquid phase) and have given the access to a wide range of HFCs. Arkema, which is one of the leaders in this field, will pursue its development regarding new regulations such as the "Kyoto protocol" for the reduction of greenhouse gases.
Keywords	Chlorofluorocarbons (CFC), hydrofluorocarbons (HFC), fluorhydric acid, catalysis, fluorination, processes.

Ozone et effet de serre : la substitution des CFC

Depuis les années 30 jusqu'à la fin des années 80, les chlorofluorocarbures (CFC) ont occupé une place essentielle dans la chimie industrielle du fluor. Ces composés, constitués comme leur nom l'indique uniquement de fluor, de carbone et de chlore, présentent des caractéristiques chimiques ou physiques originales (très stables, ininflammables, faibles conductivités thermique et électrique...). Leurs propriétés et la possibilité de les produire à faible coût ont assuré leur essor industriel dans des domaines d'application très variés comme les fluides frigorigènes, les agents d'expansion de mousse, les gaz propulseurs d'aérosols et les solvants. La production annuelle mondiale était estimée à 1 100 000 tonnes en 1980.

Cependant, leur grande stabilité est également à l'origine de leur principal défaut, mis en évidence dès 1974 par Rowland et Molina [1] (prix Nobel en 1995) : les CFC ne se décomposent que très lentement et génèrent au niveau de l'ozone stratosphérique des radicaux chlore qui, par un mécanisme catalytique, détruisent l'ozone stratosphérique indispensable à la vie terrestre :



Dans les années qui suivirent, l'implication des CFC dans la destruction de la couche d'ozone fut confirmée et la population mondiale fut sensibilisée à ce risque majeur. C'est ainsi qu'en 1987, une majorité des nations ratifièrent le protocole de Montréal, qui fut révisé plusieurs fois par la suite (Londres en 1990, Copenhague en 1992...). Ce protocole visait une réduction progressive de l'utilisation et de la production des CFC, pour finalement les interdire.

Dès lors, un défi industriel se présentait aux producteurs de CFC, puisque malgré quelques applications (ex : aérosols) qui tolèrent la substitution des CFC par des composés non fluorés, il était nécessaire d'identifier et de produire, dans des délais limités, des substituts aussi performants mais sans danger pour la couche d'ozone.

D'importants programmes de recherche ont donc été lancés pour identifier et valider par des tests applicatifs de nouvelles molécules, mais également pour développer des procédés industriels. Dans le domaine des composés fluorés, la première alternative a consisté à proposer les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) qui contiennent encore des atomes de chlore, mais qui sont moins stables que les CFC. Cette plus faible stabilité se traduit par une dégradation des produits avant d'atteindre l'ozone stratosphérique. La substitution ultime consiste à proposer des molécules fluorées ne contenant plus d'atome de chlore : les

hydrofluorocarbures (HFC), qui conservent les propriétés liées à la présence d'atomes de fluor, mais sont sans effet sur la couche d'ozone. La contribution de chaque molécule au réchauffement terrestre est également prise en compte pour sélectionner les produits de substitution.

C'est ainsi que de nouveaux HFC ont été identifiés et développés : 134a (CF₃-CH₂F), 32 (CH₂F₂), 125 (CF₃-CF₂H), 143a (CF₃-CH₃), 365 mfc (CF₃-CH₂-CF₂-CH₃), 245fa (CF₃-CH₂-CHF₂), 227ea (CF₃-CHF-CF₃)... Le passage au stade industriel a nécessité la mise au point de nouveaux procédés devant intégrer la plus faible stabilité de ces molécules. Au niveau de la synthèse chimique, une stabilité moindre signifie une réactivité plus élevée, susceptible d'imposer de nouvelles contraintes lors de la production industrielle. En effet, la présence d'atomes d'hydrogène dans ces molécules se traduit par une formation plus importante de sous-produits lors de la synthèse, certains d'entre eux pouvant désactiver les catalyseurs et imposer des étapes de purification complexes. Par ailleurs, des conditions opératoires plus sévères sont parfois nécessaires pour introduire les derniers atomes de fluor et accéder aux HFC.

Le résultat d'un effort important de la recherche aussi bien au niveau industriel qu'universitaire a permis de contourner la plupart de ces difficultés. Ces améliorations sont principalement basées sur la mise au point de nouvelles conditions de fluoration et le développement de nouvelles formules catalytiques plus sélectives.

Une vingtaine d'années après la mise en place de la réglementation sur les CFC, force est de constater que le pari est globalement réussi. En effet, leur production est arrêtée dans les pays industrialisés et une trentaine d'unités industrielles d'HFC sont opérationnelles. De nouvelles capacités de production d'HFC sont annoncées afin de satisfaire le marché (par exemple l'unité F32 d'Arkema aux États-Unis en février dernier). De nouveaux substituts (éthers fluorés...) sans effet sur la couche d'ozone, et à faible effet de serre par ailleurs, sont en cours de développement.

Parmi les industriels leaders mondiaux dans la production d'HCFC et d'HFC, se trouvent de grandes sociétés chimiques telles que Arkema, Asahi Glass, Daikin, DuPont de Nemours, Honeywell, Ineos, Solvay... qui étaient déjà impliquées dans



Micropilote de fluoration du centre de recherches d'Arkema à Pierre-Bénite.

la production de CFC. Ceci confirme que la plupart de ces industriels ont réussi, avec des moyens importants certes, à réagir dans des délais très courts et à relever ce défi.

Le fluor

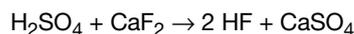
Dans l'ordre d'abondance, le fluor est le 13^e élément présent dans la croûte terrestre (0,06 à 0,07 %). Isolé pour la première fois par Henri Moissan en 1886, c'est l'élément le plus électronégatif de la classification des éléments. A l'état naturel, il est présent dans quelques plantes, mais il existe principalement sous forme de minerai, la fluorite (ou spath fluor) qui contient 50 % de CaF₂ (fluorure de calcium) et dont les principales sources de production se trouvent en Chine, au Mexique et en Afrique.

Après concentration du minerai, on distingue deux types de produits :

- le spath fluor dit « acide » ou « chimique », sous forme de poudre, contenant plus de 97 % de CaF₂, destiné surtout aux applications chimiques ;
- le spath fluor « métallurgique », qui se présente en grains, contenant moins de 97 % de CaF₂.

Dans certaines applications, le spath fluor peut être concurrencé, comme source traditionnelle de fluor, par la transformation de l'acide fluosilicique, sous-produit de l'industrie des engrais phosphatés.

L'acide fluorhydrique (HF), qui est le composé fluoré le plus utilisé dans l'industrie chimique, est fabriqué à partir du spath fluor après attaque par l'acide sulfurique H₂SO₄ :



Le spath fluor est donc la source incontournable de fluor pour la filière des produits fluorés. L'accès à ce minerai est stratégique pour assurer le développement des industriels concernés.

Les techniques de fluoration, réactions chimiques permettant l'introduction du fluor

Ces technologies mettent en jeu des agents de fluoration. Ces agents sont très nombreux et leur utilisation dépend de la sophistication de la molécule dans laquelle est introduit l'atome de fluor. Schématiquement, il est possible de distinguer les technologies aboutissant à la création d'une liaison C-F et celles aboutissant à la création de liaison C-C (dans ce cas, le carbone entrant apporte le fluor).

Création d'une liaison carbone-fluor

Elle met en jeu différents types d'agents fluorants :

L'acide fluorhydrique ou le fluor élémentaire F₂

Trois technologies se partagent l'utilisation de HF ou F₂ :

- la fluoration en phase liquide, très largement répandue pour toute synthèse d'échange Cl/F ou d'addition de HF sur une double liaison (HFC, dérivés de l'acide trifluoroacétique, aromatiques fluorés). Cette technologie a lieu sous pression, à température modérée, avec un réacteur type réacteur agité classique et le plus souvent des acides de Lewis comme catalyseurs, parmi lesquels SbCl₅ est de loin le plus utilisé ;
- la fluoration en phase gaz, utilisée comme précédemment pour l'échange Cl/F et pour l'addition de HF sur une double liaison, mais à plus haute température et avec des catalyseurs à base de chrome ;

- la fluoration électrochimique, réalisée en présence de HF, qui a pour effet de transformer une liaison C-H en C-F par substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de fluor (procédé Simmons). Cette technologie conduit à des produits fluorés utilisés dans les tensioactifs, les produits textiles ou les perfluorocarbones.

Les autres agents de fluoration

Pour introduire du fluor dans des composés plus complexes, on fait appel à divers types d'agents de fluoration (voir les nombreux exemples de chimie fine et de composés de chimie médicinale cités dans la référence [2]) :

- les réactifs nucléophiles (attaque de F⁻), qui concernent, sans être exhaustif, de nombreux fluorures métalliques à base d'antimoine (SbF₅), de plomb (PbF₂(OCOCH₃)₂), de césium (CsSO₄F), de cobalt (CoF₃), de tungstène (WF₆), de xénon (XeF₂)..., mais également des sels alcalins (KF), des ammonium ou phosphonium fluorés (tBu₄NF.2HF, tBu₄PF), les complexes amines de HF (Et₃N.HF, pyridines) ou les fluoroaminosulfuranes (dont le plus connu est le DAST) ;
- les réactifs électrophiles (attaque de F⁺), qui concernent des fluorosulfonimides ((C₆F₅)SO₂)₂NF, composés récents tendant à remplacer des composés tels que les hypofluorites (CF₃OF, CH₃COOF) ou certains agents inorganiques au xénon ou au cobalt.

Création d'une liaison carbone-carbone

Difluorométhylation/trifluorométhylation

Les réactifs de difluorométhylation concernent principalement CF₂HCl (F22) ou CF₂Br₂ et sont utilisés pour introduire un motif CF₂ dans une molécule, tandis que les réactifs de trifluorométhylation, qui permettent l'introduction d'un motif CF₃, concernent par exemple le réactif de Rupert développé récemment (CF₃(CH₃)₃Si).

Télomérisation

La télomérisation consiste à insérer une oléfine dans une liaison C-halogène (C-I ou C-Cl par exemple) de façon à créer des liaisons C-C. Cette technologie a été largement développée par Arkema pour la synthèse de produits de revêtement textile et de tensioactifs – activité cédée en 2000 à la société DuPont de Nemours.

Polymérisation

Le domaine des polymères fluorés comprend, entre autres, deux polymères majeurs : le polytétrafluoroéthylène (PTFE), commercialisé par DuPont de Nemours sous la marque Téflon[®] et utilisé dans l'isolation électrique et le revêtement d'ustensiles de cuisine, et le polyfluorure de vinylidène (PVDF), commercialisé par Arkema sous la marque Kynar[®] et utilisé dans le revêtement des câbles pour l'extraction pétrolière. Les monomères correspondants sont des composés insaturés (CF₂=CF₂ pour le PTFE[®] et CH₂=CF₂ pour le PVDF[®]). La réaction qui conduit à créer cette insaturation est le plus souvent une réaction de pyrolyse à haute température (300-500 °C).

Les catalyseurs de fluoration avec HF

Comme indiqué précédemment, on distingue deux types de procédés de fluoration avec HF :

- les procédés en phase liquide, qui sont opérés sous pression à des températures inférieures à 150 °C et

requièrent une catalyse homogène dans laquelle le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel ;

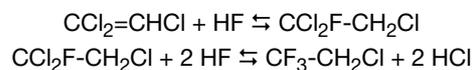
- les procédés en phase gaz, qui sont opérés à des températures supérieures à 250 °C et requièrent une catalyse hétérogène gaz-solide et plus rarement liquide-solide.

Ces techniques étaient déjà utilisées pour produire les CFC ; cependant, le passage à des substrats hydrogénés s'est traduit par la formation plus importante de sous-produits (oléfines qui ont tendance à former des lourds, sous-produits surhalogénés résultant de réactions de chloration...) et par la nécessité de rechercher des conditions plus fluorantes pour parvenir à substituer les atomes de chlore désactivés. C'est pourquoi le développement des HFC a nécessité la mise au point de nouvelles conditions de fluoration par HF anhydre et par le développement de catalyseurs plus sélectifs.

Par ailleurs, de nouvelles techniques de purification ont été développées (piégeage sur tamis, distillation extractive, post-catalyse à basse température...) afin de produire des HFC avec des spécifications très sévères, notamment pour la pharmacie.

Catalyse de fluoration avec HF en phase liquide

A quelques procédés non catalytiques près qui concernent certaines monofluorations ou difluorations de groupements CCl₃, les procédés de fluoration en phase liquide sont catalysés par un acide de Lewis halogéné. Par exemple, la première étape d'une des synthèses possibles du tétrafluoro-1,1,1,2 éthane (CF₃-CH₂F ou F134a) qui est utilisé dans la réfrigération automobile, consiste en une première addition de HF sur le trichloréthylène suivie de deux échanges Cl-F pour finalement conduire au chloro-1 trifluoro-2,2,2 éthane (CF₃-CH₂Cl ou F133a). Ces réactions sont catalysées par SbCl₅ :



De façon générale, les catalyseurs de fluoration en phase liquide sont à base d'éléments présents dans les colonnes 4 (Ti... [3]), 5 (Nb, Ta... [4]), 6 (Mo...), 14 (Sn... [5]) et 15 (Bi, As, Sb... [6]) du tableau périodique des éléments. Parmi tous ces composés, SbCl₅ et plus spécifiquement les entités Sb(V)Cl_xF_y, entités dont les premières synthèses ont été réalisées par Swarts en 1895 [7], sont les catalyseurs les plus actifs. D'un point de vue mécanistique, Sb(V)Cl_xF_y forme une entité super acide de type SbCl_xF_{y+1}⁺H⁺. L'échange Cl/F peut être concerté ou procéder *via* l'attaque d'un carbocation suivie d'une addition de F⁻, tandis que l'addition d'HF sur une double liaison peut procéder *via* deux types d'attaques, nucléophile (F⁻) ou électrophile (H⁺).

Comme mentionné précédemment, SbCl₅ est le catalyseur le plus utilisé dans la plupart des procédés en phase liquide. Dans le futur, les améliorations de tels procédés passent par l'élimination des principaux inconvénients présentés par SbCl₅ :

- réduction de Sb(V) → Sb(III) (espèce inactive) qui conduit les procédés industriels à être co-alimentés avec du chlore afin de réoxyder Sb(III) ou empêcher Sb(V) de se réduire,
- formation de lourds,
- corrosion avec HF nécessitant l'utilisation de matériaux adaptés.

Actuellement, l'utilisation de nouveaux catalyseurs de fluoration à base de liquides ioniques [8-9] ou de nouveaux types de réacteurs qui sont actuellement mis au point chez Arkema cherchent à répondre à ces préoccupations [10].

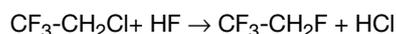
Catalyse de fluoration avec HF en phase gaz

Les catalyseurs mis en jeu en catalyse de fluoration en phase gaz avec HF sont à base d'oxyde de Cr(III) tel que Cr₂O₃. Ils peuvent être massiques ou supportés, les principaux supports étant constitués de charbon actif, alumine ou alumine fluorée.

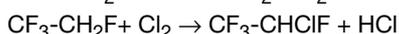
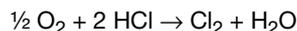
Pour être actif, ce type de catalyseur requiert une activation par l'HF qui a pour but la création de liaisons Cr-F aboutissant à des oxydes mixtes oxyfluorés. Une des difficultés dans ce type d'activation est la quantité d'eau générée qui, en présence d'HF, peut conduire à des corrosions sur métal très importantes :



La plupart des réactions avec HF mettent en jeu des échanges d'halogène chlore/fluor à partir de composés organiques hydrohalogénés saturés ou insaturés. La phase gaz permet, à la différence de la phase liquide, la substitution d'un atome de chlore désactivé. L'un des exemples le plus connu est la réaction de substitution du dernier chlore du 1-chloro 2,2,2 trifluoroéthane (CF₃-CH₂Cl ou F133a) qui requiert une température élevée 350 °C et conduit au 1,1,1,2 tétrafluoroéthane (F134a) [11] :



La présence de molécules organiques hydrogénées dans le milieu réactionnel ouvre la possibilité de former des précurseurs d'oligomères ou de « coke » par réaction de déshydrohalogénéation. Le cokage qui conduit à la désactivation du catalyseur constitue donc l'un des principaux inconvénients de ce type de réaction et nécessite la plupart du temps d'ajouter un oxydant tel que l'air pour maintenir l'activité catalytique [12]. Cet ajout va cependant contribuer à diminuer la sélectivité car la réaction de Deacon entre HCl (produit par échange d'halogène) et O₂ conduit à du chlore qui va lui même réagir sur les produits de la réaction et donner des composés indésirables :



Des efforts de recherche importants ont été entrepris pour limiter cette baisse de sélectivité. La plupart des stratégies retenues concernent l'ajout d'éléments dans la formulation catalytique. Citons parmi les plus connus : le nickel [13-14], le zinc [15] ou le manganèse [16].

L'implication d'Arkema dans les produits fluorés

Historiquement, l'acide fluorhydrique est l'un des produits de base de l'usine Arkema de Pierre-Bénite depuis les années 20 et a d'abord contribué à la production de fluorure alcalin. La première fabrication de Forane[®] F11 et F12 a été mise en service en 1949 et la production a atteint 50 000 t/an à la fin des années 70. Les CFC Forane[®] F113, F114 et F115 ont été industrialisés au milieu des années 60 ainsi que l'HCFC Forane[®] F22. Entre la fin des années 60 et la fin des années 80, un très grand nombre de produits fluorés (dérivés aromatiques, HFP, intermédiaires en C2) ont été étudiés, mais aucun n'a été industrialisé. Puis la fin des années 80 a ouvert la période de l'expérimentation des nouveaux HCFC et des HFC avec la mise en service en 1992 des unités de Forane[®] F134a (réfrigérant) et de Forane[®] F141b (agent d'expansion des mousses), suivie d'une nouvelle unité de F134a à Calvert City aux États-Unis, après



Vue partielle du Centre de Recherche Arkema de Pierre-Bénite.

le rachat de la société Pennwalt par Atochem en 1987. En 1996, ce fut au tour de l'usine de Zaramillo en Espagne de démarrer une unité de Forane[®] F143a, suivie en 2002 de la première unité de fabrication en Europe de Forane[®] F32.

Dans un autre registre, le Centre de Recherche de Pierre-Bénite a été également partie prenante pour la synthèse de UF₆, utilisé dans le procédé industriel d'enrichissement de l'uranium que la France avait souhaité développer dans les années 50 dans le cadre de son indépendance énergétique. Enfin, pour terminer le panorama complet des produits fluorés d'Arkema, il faut citer le trifluorure de bore BF₃ dont la production a démarré en 1949, plus récemment les complexes de BF₃ qui sont produits depuis 1996 sur le site de Pierre-Bénite, ainsi que le PVDF qui est un polymère fluoré.

Arkema continuera dans le futur à être un acteur dans le domaine des fluorés. Elle vient d'ailleurs d'annoncer un nouvel investissement aux États-Unis visant à produire le Forane[®] F32 (difluorométhane).

Références

- [1] Molina M.J., Rowland F.S., *Nature*, **1974**, 249, p. 810.
- [2] Bégué J.-P., Bonnet-Delpon D., *Chimie bioorganique et médicinale du fluor*, EDP Sciences-CNRS Éditions, Coll. Savoirs Actuels, **2005**.
- [3] Laroche Industries USP 5449843.
- [4] DuPont de Nemours USP 5196615.
- [5] Solvay USP 5714653.
- [6] Atofina Chemicals (Arkema Inc.) USP 6479718.
- [7] Swarts F., *Bull. Acad. Belgique*, **1895**, 29(3), p. 874.
- [8] Atofina (Arkema) USP 6881698.
- [9] Bonnet P., Liquid-phase HF fluorination, *Multiphase Homogeneous Catalysis*, B. Cornils, W.A. Hermann, I.T. Horvath, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier-Bourbigou, D. Vogt (eds), Wiley, **2005**, p. 535-542.
- [10] Arkema USP 6955789.
- [11] Elf Atochem (Arkema) USP 5731481.
- [12] Elf Atochem (Arkema) USP 5900514.
- [13] Elf Atochem (Arkema) USP 5932776.
- [14] Elf Atochem (Arkema) USP 6649560.
- [15] ICI USP 5763707.
- [16] DuPont de Nemours USP 4766620.



P. Bonnet

Philippe Bonnet

est ingénieur et chef de projet au Centre de Recherche Rhône-Alpes d'Arkema* où il travaille sur les développements des procédés de fluoration.

Éric Lacroix

a été chef de service au Centre de Recherche Rhône-Alpes d'Arkema*, en charge des études de procédés.



E. Lacroix

* Arkema, Centre de Recherche Rhône-Alpes, rue Henri Moissan, BP 63, 69493 Pierre-Bénite Cedex.
Adresse actuelle : Arkema Research Center, 900 First Avenue, King of Prussia, PA 19406, USA.
Courriel : philippe.bonnet@arkemagroup.com