

Fluorations catalytiques : préparation d'hydrofluorocarbures (HFC)

Sylvette Brunet

- Résumé** Les procédés catalytiques sont utilisés notamment dans la préparation sélective des substitués aux chlorofluorocarbones (CFC), tel que $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ (hydrofluorocarbure) utilisé comme agent de réfrigération en remplacement de $\text{CF}_2\text{ClCClF}_2$. Une meilleure connaissance du catalyseur et des mécanismes mis en jeu est alors nécessaire pour augmenter la sélectivité en produits fluorés recherchés.
- Mots-clés** **Catalyse, acide fluorhydrique, hydrofluorocarbures, oxyde de chrome, acide de Lewis.**
- Abstract** **Catalytic fluorinations: the synthesis of hydrofluorocarbon (HFCs)**
Catalytic processes in the fluorine chemistry are developed for example in the selective preparation of substitutes of chlorofluorocarbons, such as the hydrofluorocarbon $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ used as a refrigeration agent to replace the $\text{CF}_2\text{ClCClF}_2$. A better understanding of the catalyst and of the various mechanisms involved is required in order to increase the selectivity towards the wanted fluorinated products.
- Keywords** **Catalysis, hydrofluoric acid, hydrofluorocarbons, chromium oxide, Lewis acid.**

La catalyse

Le marché de la catalyse est un marché à forte valeur ajoutée fortement transversal vis-à-vis des différentes applications industrielles dans le raffinage, la pétrochimie, la chimie de spécialité et la chimie fine. La catalyse est aujourd'hui très répandue dans ces processus de production, et l'on estime que près de 80 % des procédés chimiques présentent au moins une étape catalytique.

Parmi les technologies concurrentes, la chimie organique classique est souvent peu sélective, ce qui devient un handicap face aux problèmes d'environnement liés à la nécessité d'abaisser la quantité de sous-produits même non nocifs ; la catalyse permet d'y remédier et, de plus, présente des avantages en matière de gains « d'étapes » dans la réalisation des processus chimiques, tout en utilisant des réactifs moins coûteux. Les synthèses non catalytiques peuvent être utilisées quand les produits mis en œuvre sont très complexes et trop fragiles. Lorsque le milieu réactionnel et le catalyseur constituent une seule phase, on dit que la catalyse est homogène. Inversement, si le milieu réactionnel et le catalyseur constituent deux phases différentes (par exemple gaz et solide), on dit que la catalyse est hétérogène. Les enzymes, catalyseurs essentiels pour les réactions biologiques du monde animal, entrent dans le domaine de la catalyse enzymatique.

La substitution des CFC

Dans le domaine des réactions de fluoration, un exemple important concerne la préparation des substitués aux chlorofluorocarbures (CFC). En effet, il a été reconnu que ces composés qui étaient quotidiennement utilisés dans la vie courante (comme fluides frigorigènes, agents d'expansion des mousses, gaz propulseurs, solvants...) étaient à l'origine de la décomposition de la couche d'ozone, car les CFC ne se décomposent que dans la haute atmosphère en libérant des radicaux chlore qui initient la décomposition de l'ozone

(voir encadré). La communauté internationale s'est alors mobilisée et plusieurs protocoles (Montréal 1987, Londres 1990, Copenhague 1992, Pékin 1999...) ont imposé aux cosignataires de ces différents protocoles l'abandon de tous ces produits à l'horizon 2000. Dans les années 1990, la mise au point de composés capables de substituer les CFC sans présenter les mêmes risques pour l'environnement a été un véritable défi pour l'industrie chimique. Ces substitués devaient posséder des propriétés physiques analogues à celles des CFC et avoir un impact nul sur la couche d'ozone et le plus faible possible sur l'effet de serre.

Les travaux de recherche se sont orientés vers des molécules moins stables, d'abord par l'introduction d'hydrogène dans leur structure (HCFC, substitués de première génération), puis vers des molécules ne contenant plus de chlore : les hydrofluorocarbures (HFC, substitués de deuxième génération), répondant à ces critères, que l'on utilise majoritairement dans les systèmes de réfrigération (figure 1).

Si la préparation des CFC peut être effectuée à partir de molécules perchlorées très réactives par simple réaction d'échange chlore/fluor en présence d'acide fluorhydrique, en revanche, la préparation des HFC est beaucoup plus complexe. En effet, la présence d'hydrogène dans la molécule défavorise la réaction d'échange chlore/fluor. En outre, elle fragilise la molécule, ce qui tend à fabriquer des sous-produits indésirables lors de la synthèse. Le

Décomposition de l'ozone en présence de CFC

Exemple de CF_2Cl_2 :

$\text{CF}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl}^* + \text{Cl}^*$ (sous l'action des UV)

Destruction de l'ozone par le chlore atomique

$\text{Cl}^* + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO}^* + \text{O}_2$

Dimérisation

$\text{ClO}^* + \text{ClO}^* \rightarrow \text{ClO-ClO}$

Régénération du chlore atomique

$\text{ClO-ClO} \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{Cl}^*$ (en présence d'UV)

Bilan : $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$

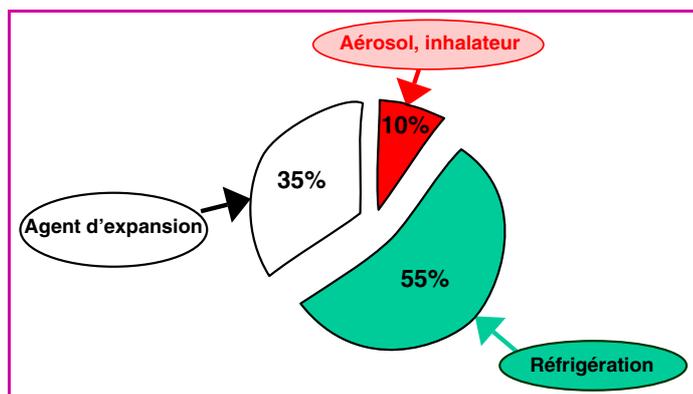


Figure 1 - Répartition de l'utilisation des HFC.

développement de nouveaux procédés a donc été nécessaire, entraînant un coût deux à trois fois plus important pour les HFC par rapport aux CFC. Les principales sociétés impliquées dans le développement des substituts sont DuPont de Nemours et Honeywell aux États-Unis, Arkema en France, Daikin Ltd et Asahi Glass Ltd au Japon, Solvay en Belgique, ainsi qu'un nombre croissant de sociétés chinoises.

On doit remarquer que cette plus grande difficulté de la synthèse des HFC entraîne un coût de fabrication plus élevé et a par conséquent favorisé l'usage d'autres molécules non fluorées pour substituer les CFC dans certaines applications. Le résultat est que l'on produit environ dix fois moins d'HFC que de CFC auparavant dans le monde.

L'exemple de la synthèse du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (F134a)

Ainsi, la production et la commercialisation du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$) ont commencé dans les années 1990, celui-ci étant principalement utilisé dans les systèmes de réfrigération et dans la climatisation automobile afin de remplacer le dichlorodifluorométhane (CCl_2F_2).

Les différentes voies de préparation de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, qui est un exemple typique de l'utilisation de procédés catalytiques multi-étapes faisant intervenir de la catalyse homogène et de la catalyse hétérogène, sont donc développées.

Différentes voies de synthèse de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ (figure 2) impliquant des réactions d'addition d'HF, d'échange chlore/fluor et d'hydrogénolyse à partir principalement d'oléfines chlorées sont envisageables [1-2]. Deux principales voies industrielles ont été développées : l'une à partir du perchloroéthylène et l'autre à partir du trichloréthylène [3-4]. Ces deux voies mettent en jeu des procédés de fluoration multi-étapes en phase gazeuse et/ou liquide, en présence d'acide fluorhydrique.

Les réactions en phase liquide sont généralement conduites à des températures moins élevées qu'en phase gazeuse et font appel à des installations plus simples. En conséquence, les procédés en phase liquide sont plus économiques en termes d'investissement et de consommation énergétique et ils présentent de meilleures sélectivités en HFC. Cependant, les degrés de fluoration atteints sont moins élevés, ce qui conduit à compléter ces procédés ou à les remplacer par des procédés en phase gazeuse quand le niveau de fluoration visé est élevé.

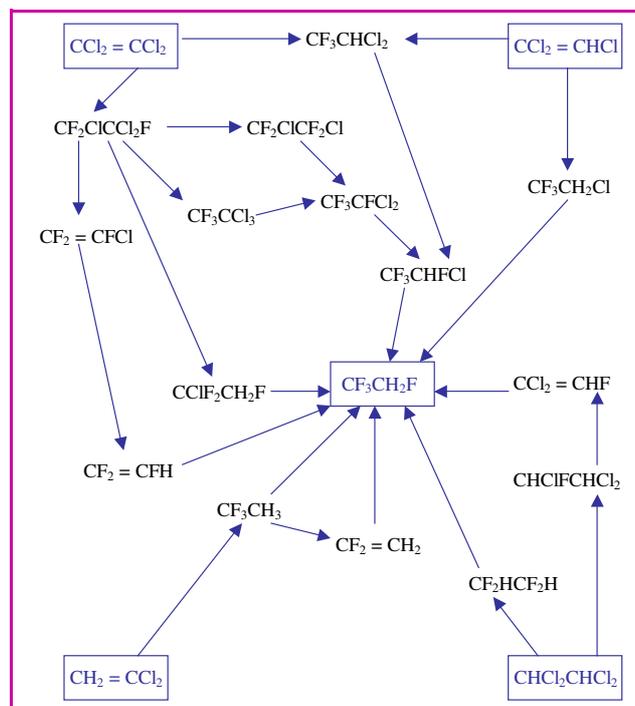
Au niveau industriel, le choix stratégique d'une voie dépendra de la facilité d'accès à la matière première (coût, qualité et quantité), de la complexité du procédé (nombre d'étapes, nécessité de recyclages, etc.), et surtout de la maîtrise de chacune des étapes du procédé : rendements (conversion et sélectivité), durée de vie des catalyseurs, stabilité opératoire, rejets gazeux et liquides, qualité du produit fini obtenue, difficulté technologique (corrosion, fiabilité, etc.).

Ainsi, dans l'exemple du $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, la voie partant du trichloréthylène nécessite seulement deux étapes réactionnelles, alors que celle partant du perchloroéthylène en exige au moins trois comme l'indique la figure 2. On préférera donc *a priori* la première, bien que la seconde puisse s'avérer compétitive si d'une part l'on a un accès facile et peu coûteux à la matière première, et si d'autre part l'on sait maîtriser les rendements de chacune des étapes à des valeurs élevées.

Compte tenu de l'enjeu industriel (élaboration de procédés et mise en production dans un délai très court, moins de dix ans), une intense activité de recherche a été conduite dans l'industrie et le monde académique sur différents aspects :

- identification des différentes réactions impliquées, des mécanismes mis en jeu et des sites catalytiques de manière à améliorer l'activité des catalyseurs utilisés ou l'élaboration de nouveaux catalyseurs ;
- la mise en évidence des différentes sources de désactivation des matériaux catalytiques (réactions et corrosion des installations).

Deux étapes clés sont particulièrement détaillées : la transformation du perchloroéthylène (correspondant à la formation d'un produit intermédiaire) et du 1,1,1-trifluoro-2-chloroéthane (correspondant à la dernière étape dans la fabrication du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$). Ces réactions mettent en œuvre respectivement des procédés en catalyse homogène et hétérogène.

Figure 2 - Différentes voies possibles permettant la synthèse de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$.

Transformation du perchloroéthylène en phase liquide en présence du système catalytique HF-SbCl₅

La fluoration de CCl₂=CCl₂, molécule peu réactive (double liaison perhalogénée symétrique), fait intervenir les principales réactions mises en jeu lors de la préparation de produits fluorés à partir de dérivés chlorés insaturés : addition d'HF et échanges successifs Cl/F. Les catalyseurs utilisés en phase liquide sont à base d'halogénures d'acides de Lewis (Sb, Nb, Ta, Sn, Ti) en présence d'acide fluorhydrique comme agent fluorant. Le système catalytique HF/SbCl₅ demeure le plus performant pour les échanges chlore/fluor, mais cette efficacité ne doit pas faire oublier que le mélange constitué par HF et SbCl₅ forme un milieu réactionnel ayant des propriétés proches des milieux superacides très corrosifs, pouvant être responsable d'une forte dégradation des installations. Seule une longue expérience de la maîtrise des réglages des alimentations en réactifs et en SbCl₅ a permis de surmonter cette difficulté au niveau industriel.

Les réactions de fluoration en phase liquide sont effectuées en général en autoclave à température modérée (de l'ordre de 90 à 150 °C) et sous pression modérée (de 1 à 10 bar), en présence d'acide fluorhydrique et d'un acide de Lewis (SbCl₅). L'entité active (catalyseur) est alors constituée par un mélange de chlorofluorures d'antimoine (SbCl₃F₂ et/ou SbClF₄) résultant de la réaction entre HF et le pentachlorure d'antimoine, comme indiqué dans le tableau I où sont reportés les résultats de la comparaison de l'activité fluorante des divers halogénures d'antimoine de structure connue à ceux obtenus par fluoration *in situ* de SbCl₅ par HF [5].

Cependant, quelle que soit la composition de l'halogénure mixte d'antimoine, une réduction importante de l'antimoine du degré d'oxydation V au degré d'oxydation III est bien mise en évidence. Celle-ci interviendrait très majoritairement (environ 80 %) lors des échanges Cl/F (figure 3) et dans une moindre mesure (20 %) avec les parois en acier inoxydable des installations [6]. Cette réduction est la principale source de désactivation car ces systèmes deviennent alors inactifs en fluoration lorsqu'ils sont réduits. Cet inconvénient est le plus souvent surmonté par l'injection de chlore dans les réacteurs industriels pour réoxyder l'antimoine au degré V. Le procédé perd alors en sélectivité, donc en rendement, car on tend alors à générer des sous-produits chlorés (figure 4). Toutefois, on a montré qu'un gain d'activité (de 50 %) et de sélectivité pouvait être obtenu en

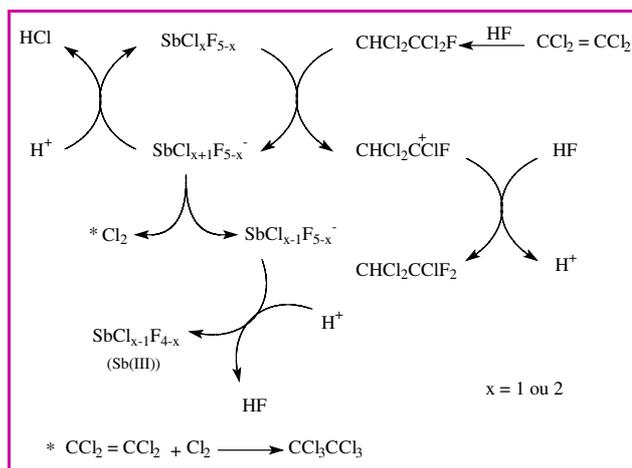


Figure 3 - Cycle catalytique de réduction de Sb^V lors de la fluoration du perchloroéthylène.

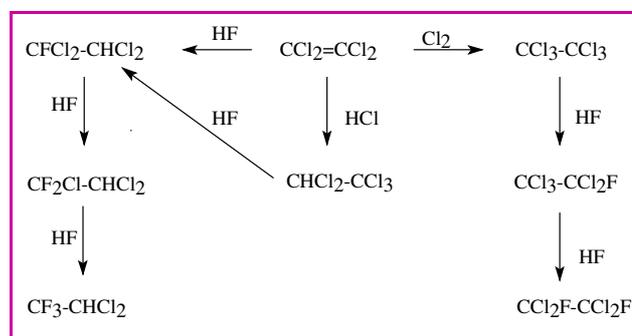


Figure 4 - Transformation du perchloroéthylène en présence du système catalytique HF-SbCl₅.

associant deux halogénures (TiCl₄ et SbCl₅ dans un rapport 25/75), dont l'un est un excellent accepteur d'ions Cl⁻ (SbCl₅) renforçant l'acidité du système et favorisant ainsi les réactions d'addition d'HF et de substitution Cl/F mises en jeu lors des réactions de fluoration. En effet, le complexe TiF³⁺,SbCl_xF_{6-x}⁻ facilite la réaction d'addition d'HF par complexation de la double liaison, mais surtout l'échange chlore/fluor par activation de la liaison carbone-chlore. Le principal agent fluorant est SbCl_xF_{6-x}⁻,H⁺. De plus, la présence de TiCl₄ ralentirait la réduction de Sb^V en Sb^{III} [7-8].

Transformation de CF₃CH₂Cl en phase gazeuse en présence de catalyseurs à base d'oxyde de chrome

La fluoration de CF₃CH₂Cl est particulièrement difficile du fait de la présence du groupement -CF₃ et requiert des conditions plus drastiques. C'est la raison pour laquelle sa fluoration en CF₃CH₂F est réalisée en phase gazeuse à une température d'environ 380 °C et en présence d'un catalyseur solide (à base d'oxyde de chrome massique ou supporté sur alumine partiellement fluorée) et d'acide fluorhydrique comme agent de fluoration [9-12]. Dans ces conditions opératoires, d'autres réactions sont aussi observées telles que la déshydrofluoruration (ou élimination d'HF) qui conduit à la formation de CF₂=CHCl, principal sous-produit de la transformation de CF₃CH₂Cl, et la réaction de Deacon qui conduit à la formation de Cl₂ par réaction entre

Tableau I - Transformation de CCl₂=CCl₂ en présence de différents halogénures mixtes d'antimoine commerciaux. Comparaison des activités des sels chlorofluorés de l'antimoine.

Catalyseur	Conversion (%)	CHCl ₂ -CClF ₂ (%)	CHCl ₂ -CCl ₂ F (%)	Chlorés (%)	Sb ^{III} (%)
SbCl ₅ non préfluoré	47	46	38	16	71
SbCl ₅ préfluoré	57	57	31	12	57
SbCl ₄ F	58	54	33	13	72
SbCl ₃ F ₂	52	53	37	10	64
SbCl ₂ F ₃	68	70	22	8	69
SbClF ₄	70	66	26	8	40

l'oxygène (lorsque celui-ci est ajouté au milieu réactionnel) et le chlorure d'hydrogène libéré lors de la fluoration de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ en $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$. La présence d'oxygène déplace donc les équilibres de formation des oléfines vers la formation de sous-produits chlorés (CF_3CHCl_2 et CF_3CHClF) (figure 5).

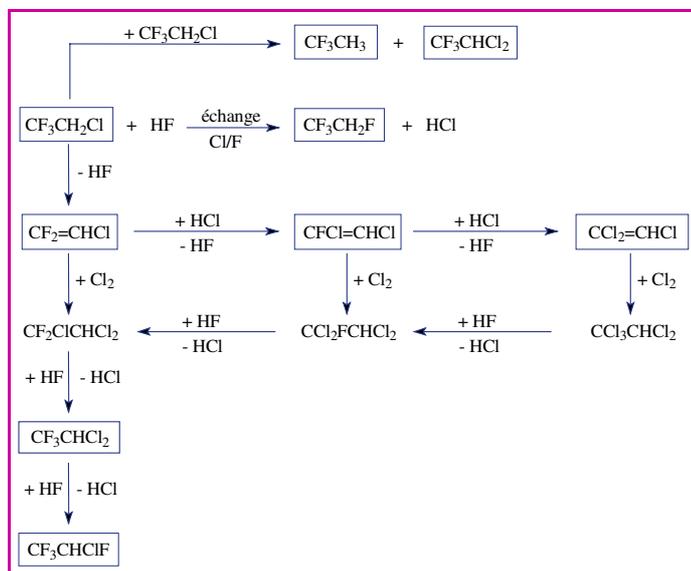


Figure 5 - Transformation de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ sur oxyde de chrome fluoré en présence d'HF et d'oxygène.

En présence d'un excès d'HF, la formation de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ est majoritaire, tandis que les réactions secondaires (réaction de Deacon et de déshydrofluoration) constituent les principales sources de désactivation du catalyseur et de perte de sélectivité en produit de fluoration désiré.

Une méthodologie développée à l'échelle du laboratoire a permis de mesurer séparément les activités de catalyseurs à base d'oxyde de chrome pour la réaction principale (fluoration de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$) et pour les deux réactions secondaires mentionnées ci-dessus. De plus, cette méthode pour apprécier les performances des catalyseurs de manière satisfaisante présente l'avantage d'être rapide et peu onéreuse. Il a alors été possible d'identifier les différents paramètres de l'oxyde de chrome intervenant dans la transformation de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ afin de favoriser la réaction de fluoration par rapport aux réactions secondaires. Le catalyseur actif est tout d'abord fluoré sous l'action de l'acide fluorhydrique. Les sites actifs pour les différentes réactions (caractérisés à l'aide de diverses techniques de caractérisation : infrarouge, microscopie électronique...) seraient des atomes de chrome réversiblement oxydables. En revanche, la maîtrise de la force acide de Lewis de ces derniers est un paramètre important car il permet de favoriser la réaction de fluoration par rapport à la réaction de déshydrofluoration qui requiert une acidité de Lewis plus grande. Par conséquent, il est important d'empêcher une fluoration trop importante du solide qui a pour effet d'augmenter son acidité. La présence d'oxygène est aussi nécessaire à la surface du catalyseur afin de maintenir du fluor labile et d'éviter une fluoration irréversible du solide. Il est possible de modifier les propriétés de ces atomes de chrome par l'ajout d'un second métal tel que le zinc (rapport atomique : $\text{Zn}/(\text{Zn} + \text{Cr}) = 0,15$). Ce dernier permettrait à la fois de diminuer la force acide de Lewis, d'augmenter la

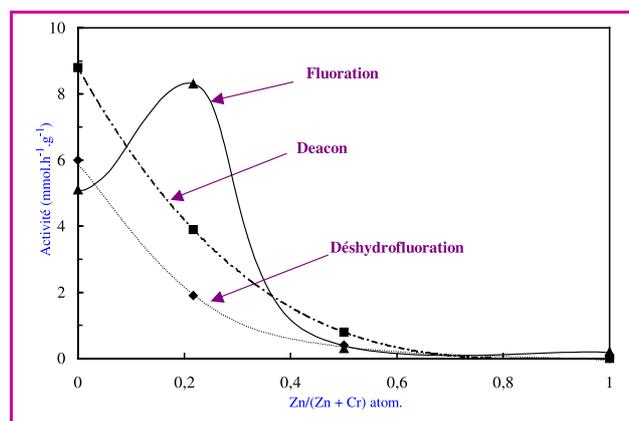


Figure 6 - Activité des catalyseurs Zn-Cr/ AlF_3 pour la fluoration de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, la réaction de Deacon et la déshydrofluoration de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ en fonction de la teneur en zinc ($T = 380^\circ\text{C}$, $\text{HF}/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl} = 4$).

dispersion des métaux à la surface du support, et par conséquent de promouvoir la réaction de fluoration au détriment des réactions secondaires (figure 6) [13].

Conclusion et perspectives

L'utilité de procédés catalytiques n'est plus à démontrer, mais à travers cet exemple, nous avons voulu mettre en valeur qu'il était possible de les utiliser dans des conditions drastiques (température, présence de mélanges très corrosifs tels que l'acide fluorhydrique et l'acide chlorhydrique), et surtout d'élaborer des matériaux catalytiques très actifs et sélectifs, et résistants dans ces conditions opératoires. Le développement des HFC a permis de faire de gros progrès dans les domaines de la catalyse homogène et hétérogène en obligeant la communauté scientifique à mieux comprendre les mécanismes d'activation/désactivation des catalyseurs utilisés, condition indispensable pour mettre au point des procédés viables économiquement. En effet, la durée de vie des systèmes catalytiques impliqués et leur maîtrise dans des conditions extrêmes de corrosivité étaient un défi difficile à relever.

Enfin, la chimie du fluor étant actuellement en plein essor, notamment dans la fabrication d'intermédiaires fluorés pour l'industrie pharmaceutique et agrochimique, la mise au point de procédés catalytiques performants devra permettre leur préparation sélective, condition indispensable pour minimiser la génération de sous-produits de réaction pouvant poser des problèmes écologiques et conduire à des coûts d'élimination excessifs.

Remerciements

L'auteur remercie la société Arkema (en particulier Éric Lacroix et Sylvain Perdrioux, successivement chef de service du service Catalyse et Procédés) pour son soutien financier.

Références

- [1] Manzer L.E., *Science*, **1990**, 249, p. 31.
- [2] Manzer L.E., *Catalysis Today*, **1992**, p. 13.
- [3] Bear R., Gumpbrecht W., US 5045634 DuPont de Nemours, **1991**.
- [4] Garcia F., Lacroix E., EP 0657409A1 Elf Atochem S.A., **1998**.
- [5] Brunet S., Batiot C., Moriceau P., Thybaud N., *J. Mol. Cat.*, **1999**, 142, p. 233.
- [6] Lavergne D., thèse de doctorat, Université de Poitiers, **2004**.

- [7] Brunet S., Batiot C., Barrault J., Blanchard M., *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, **1994**, p. 867.
 [8] Brunet S., Batiot C., Calderon M., *J. Mol. Cat A. Chem.*, **1996**, *108*, p. 11.
 [9] Brunet S., Requieme B., Colnay E., Barrault J., Blanchard M., *Appl. Catal. B*, **1995**, *5*, p. 305.
 [10] Brunet S., Requieme B., Matouba E., Barrault J., Blanchard M., *J. Catal.*, **1995**, *152*, p. 70.
 [11] Brunet S., Boussand B., Rousset A., André D., *Appl. Cat. A: General*, **1998**, *168*, p. 57.
 [12] Brunet S., Boussand B., Martin D., *J. Catal.*, **1997**, *171*, p. 287.
 [13] Loustaunau A., thèse de doctorat, Université de Poitiers, **2003**.



Sylvette Brunet

est chargée de recherche CNRS au Laboratoire de catalyse en chimie organique (LACCO) de Poitiers*.

* LACCO, UMR 6503, Faculté des sciences, avenue du Recteur Pineau, 86002 Poitiers Cedex.
 Tél. : 05 49 45 36 27. Fax : 05 49 45 38 97.
 Courriel : sylvette.brunet@univ-poitiers.fr

Your Partner for Growth



Bayer CropScience is an innovative world-leading company in the areas of crop protection, plant biotechnology and seeds, as well as non-agricultural pest control.

We are strongly committed to building our growth in Research and Development, consequently we have one of the highest R&D budgets in the agro industry and an extensive network of 9 main R&D sites distributed over three continents. An international team works in centers of excellence across the world, ensuring our innovation is always close to the market and the diverse climatic and geographical conditions which affect crops.

By using the latest technology, combined with expertise in fields such as functional genomics, biochemistry, scientific computation and, of course, chemistry as well as biology, our scientists have produced an extremely promising crop protection development pipeline. Bayer CropScience is also highly involved in Fluorine chemistry. The presence of this atom in many new compounds, that are currently in the product portfolio, add various unique properties.

Bayer CropScience, a subsidiary of Bayer AG with annual sales of about EUR 6 billion, is one of the world's leading innovative crop science companies in the areas of crop protection, non-agricultural pest control, seeds and plant biotechnology. The company offers an outstanding range of products and extensive service backup for modern, sustainable agriculture and for non-agricultural applications. Bayer Crop Science has a global workforce of about 19,000 and is represented in more than 120 countries.

www.bayercropscience.com

Bayer CropScience SA
 16 rue Jean-Marie Leclair
 69266 Lyon Cedex 09
 FRANCE

