

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/002800 A1

(43) Date de la publication internationale
02 janvier 2020 (02.01.2020)

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 17/20 (2006.01) C07C 21/18 (2006.01)

SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2019/051520

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Date de dépôt international :
21 juin 2019 (21.06.2019)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1855793 27 juin 2018 (27.06.2018) FR

Publiée:
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR] ; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs : HISLER, Kevin ; Arkema France - CRRA, Rue Henri Moissan, 69491 Pierre-Benite Cedex (FR). PI-GAMO, Anne ; Arkema France - CRRA, Rue Henri Moissan, 69491 Pierre-Benite Cedex (FR). WENDLINGER, Laurent ; Arkema France - CRRA, Rue Henri Moissan, 69491 Pierre-Benite Cedex (FR). BOUSSARIE, Emmanuel ; Arkema France - CRRA, Rue Henri Moissan, 69491 Pierre-Benite Cedex (FR).

(74) Mandataire : LECA, François ; 420, rue d'Estienne d'Orves, 92705 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 1-CHLORO-3,3,3-TRIFLUOROPROPENE

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRODUCTION DU 1-CHLORO-3,3,3-TRIFLUOROPROPÈNE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene (HCFO-1233zd), comprising: i) supplying a flow A1 comprising HF, a flow A2 comprising 1,1,3,3-tetrachloropropene and/or 1,3,3,3-tetrachloropropene, and a reactor containing a liquid phase, ii) in said reactor, bringing said liquid phase of said flow A1 comprising HF into contact with said flow A2 comprising 1,1,3,3-tetrachloropropene and/or 1,3,3,3-tetrachloropropene in conditions sufficient for producing a flow C comprising 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene, HF and HCl, and iii) collecting said flow C, the method being characterised in that the reactor is provided with means for agitating the liquid phase in such a way as to maintain the temperature of the liquid phase substantially constant during step ii).

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de production de 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (HCFO-1233zd) comprenant : i) la fourniture d'un courant A1 comprenant HF, d'un courant A2 comprenant 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène, et d'un réacteur contenant une phase liquide, ii) dans ledit réacteur, la mise en contact dans ladite phase liquide dudit courant A1 comprenant HF avec ledit courant A2 comprenant 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène dans des conditions suffisantes pour produire un courant C comprenant 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, HF et HCl, iii) la récupération dudit courant C, caractérisé en ce que ledit réacteur est pourvu de moyens d'agitation de ladite phase liquide de sorte à maintenir la température de ladite phase liquide substantiellement constante au cours de l'étape ii).



WO 2020/002800 A1

Procédé de production du 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène

Domaine technique de l'invention

La présente invention concerne la production d'hydrochlorofluorooléfines. Plus particulièrement, la présente invention concerne la production de 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène.

Arrière-plan technologique de l'invention

Le 3,3,3-trifluoro-1-chloropropène ou encore 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (HCFO-1233zd) existe sous forme de deux isomères : l'isomère cis, à savoir le Z-3,3,3-trifluoro-1-chloropropène (HCFO-1233zdZ), et l'isomère trans, à savoir le E-3,3,3-trifluoro-1-chloropropène (HCFO-1233zdE). Ils ont des points d'ébullition différents, respectivement de 18,5°C pour le composé trans et de 39,5°C pour le composé cis.

Les fluides à base de E-3,3,3-trifluoro-1-chloropropène (HCFO-1233zdE) ont trouvé de nombreuses applications dans des domaines industriels variés, notamment en tant que fluides de transfert de chaleur, propulseurs, agents moussants, agents gonflants, diélectriques gazeux, milieux de polymérisation ou monomères, fluides supports, agents abrasifs, agents de séchage et fluides pour unité de production d'énergie.

La fabrication du HCFO-1233zdE s'accompagne d'une multitude de sous-produits, ayant un point d'ébullition proche du HCFO-1233zdE. Cela conduit à des étapes de purification assez complexes et coûteuses. Les difficultés rencontrées au cours de la purification du HCFO-1233zdE impliquent généralement une perte conséquente en produit recherché. De plus, les sous-produits peuvent former des compositions azéotropiques avec le HCFO-1233zdE, rendant très difficile voire impossible la séparation par distillation simple.

On connaît par US 5,877,359 un procédé de préparation du HCFO-1233zdE à partir du 1,1,3,3-tétrachloropropène en phase liquide et en l'absence de catalyseur. Le ratio molaire HF/1230za dans le réacteur de fluoration est de 12 à 500. On connaît également par US 9,643,903 un procédé de fluoration du 1,1,3,3-tétrachloropropène en phase liquide et en l'absence de catalyseur dans un milieu riche en HF.

Par ailleurs, on observe une quantité de sous-produits surfluorés non négligeables liés à la présence de cet HF en grande quantité. La présence de 245fa peut entraîner une perte de rendement car il est connu que ce mélange forme un mélange azéotropique avec le produit

principal, le 1233zdE (voir notamment US2017/174965). Il sera donc difficile à séparer et devra être éliminé sous forme de mélange azéotropique, entraînant ainsi une perte de rendement.

Il existe donc un besoin pour de nouveaux procédés minimisant les inconvénients décrits ci-dessus.

5

Résumé de l'invention

La présente invention concerne un procédé de production de 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (HCFO-1233zd) comprenant les étapes de :

i) la fourniture :

10

- d'un courant **A1** comprenant HF,
- d'un courant **A2** comprenant 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène, et
- d'un réacteur contenant une phase liquide,

15

ii) dans ledit réacteur, la mise en contact dans ladite phase liquide dudit courant **A1** comprenant HF avec ledit courant **A2** comprenant 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène dans des conditions suffisantes pour produire un courant **C** comprenant 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, HF et HCl,

iii) la récupération dudit courant **C**,

20

caractérisé en ce que ledit réacteur est pourvu de moyens d'agitation de ladite phase liquide de sorte à maintenir la température de ladite phase liquide substantiellement constante au cours de l'étape ii). Le(s) moyen(s) d'agitation permet(tent) un bon contact entre les deux matières premières immiscibles, i.e. HF et le 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène. La présence de moyens d'agitation permet d'éviter les phénomènes de décantation qui pourraient perturber le processus réactionnel. Il a été découvert que lorsque la

25 température de la phase liquide est constante ou substantiellement constante entre la surface du volume liquide et le fond du réacteur au cours du processus réactionnel, ladite phase liquide et les deux matières premières présentent une très bonne homogénéité permettant de limiter la formation de coproduits.

30

Le présent procédé permet, grâce au contrôle de la température de la phase liquide, la production de 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène tout en minimisant la formation de coproduits surfluorés ou de composés lourds (dimères ou trimères de composés en C3).

Selon un mode de réalisation préféré, pendant la mise en œuvre de l'étape ii), la température de ladite phase liquide varie d'au maximum 2°C.

Selon un mode de réalisation préféré, lesdits moyens d'agitation comprennent un mélangeur statique, un dispositif d'injection d'un gaz inerte dans ladite phase liquide, un dispositif de recirculation de la phase liquide ou un dispositif de reflux de HF dans ladite phase liquide ou une combinaison de plusieurs de ces moyens d'agitation.

5 Selon un mode de réalisation préféré, le moyen d'agitation comprend un mélangeur statique et le procédé comprend les étapes de :

i) la fourniture :

- d'un courant **A1** comprenant HF,
- d'un courant **A2** comprenant 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène, et
- d'un réacteur contenant une phase liquide et comprenant un mélangeur statique,

10 i') la mise en contact dudit courant **A1** avec ledit courant **A2** dans ledit mélangeur statique pour former un mélange **B** comprenant HF, 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène,

15 ii') la diffusion dudit mélange **B** dans ladite phase liquide pour mettre en œuvre l'étape ii) à partir de celui-ci.

Selon un mode de réalisation, ledit courant **A1** et ledit courant **A2** sont préchauffés avant la mise en œuvre de l'étape i') ou ii).

20 Selon un mode de réalisation préféré, l'étape ii) est mise en œuvre à une température comprise entre 20°C et 150°C.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape ii) est mise en œuvre à une pression comprise entre 1 et 20 bara.

25 Selon un mode de réalisation préféré, le procédé est mis en œuvre en continu dans un seul réacteur.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape ii) est mise en œuvre en l'absence de catalyseur.

30 Selon un mode de réalisation préféré, le courant **C** est purifié, de préférence par distillation, pour former un courant **C1** comprenant HCl et un courant **C2** comprenant 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène et HF, ledit courant **C2** étant lui-même séparé en un courant **C3** comprenant 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène et un courant **C4** comprenant majoritairement le HF recyclé à l'étape i') ou ii).

Selon un mode de réalisation préféré, ladite phase liquide est pauvre en HF, avantageusement ladite phase liquide comprend moins de 15% en poids de HF, de préférence moins de 10% en poids de HF, plus préférentiellement moins de 8% en poids de HF.

Selon un mode de réalisation préféré, le courant **C** est un courant gazeux.

5

Brève description des figures

La figure 1 représente schématiquement un réacteur comprenant comme moyen d'agitation un mélangeur statique selon un mode de réalisation de la présente invention.

La figure 2 représente schématiquement un réacteur comprenant comme moyen d'agitation un dispositif de recirculation de la phase liquide selon un mode de réalisation de la présente invention.

La figure 3 représente schématiquement un réacteur comprenant comme moyen d'agitation un dispositif de reflux de HF dans la phase liquide selon un mode de réalisation de la présente invention.

La figure 4 représente schématiquement un réacteur comprenant comme moyen d'agitation un dispositif d'injection d'un gaz inerte selon un mode de réalisation de la présente invention.

La figure 5 représente schématiquement un réacteur comprenant comme moyen d'agitation un mélangeur statique et un dispositif de reflux de HF dans la phase liquide selon un mode de réalisation de la présente invention.

La figure 6 représente schématiquement un réacteur comprenant comme moyen d'agitation un mélangeur statique et un dispositif de recirculation de la phase liquide selon un mode de réalisation de la présente invention.

La figure 7 représente schématiquement un réacteur comprenant comme moyen d'agitation un mélangeur statique, un dispositif de reflux de HF dans la phase liquide et un dispositif de recirculation de la phase liquide selon un mode de réalisation de la présente invention.

Description détaillée de l'invention

Selon un premier aspect de la présente invention un procédé de production de 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (HCFO-1233zd) est fourni. Le présent procédé comprend les étapes de :

i) la fourniture :

- d'un courant **A1** comprenant HF,

- d'un courant **A2** comprenant 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène, et
- d'un réacteur contenant une phase liquide,

ii) dans ledit réacteur, la mise en contact dans ladite phase liquide dudit courant **A1** comprenant HF avec ledit courant **A2** comprenant 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène dans des conditions suffisantes pour produire un courant **C** comprenant 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, HF et HCl,

iii) la récupération dudit courant **C**.

De préférence, l'étape ii) est mise en œuvre dans un réacteur pourvu de moyens d'agitation de ladite phase liquide. Lesdits moyens d'agitation sont aptes à maintenir la température de ladite phase liquide substantiellement constante au cours de l'étape ii). Le présent procédé permet, grâce au contrôle de la température de la phase liquide, la production de 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène tout en minimisant la formation de coproduits surfluorés ou de composés lourds (dimères ou trimères de composés en C3).

Le terme « substantiellement constante » se réfère à une température variant d'au maximum 3°C en valeur absolue, avantageusement au maximum 2,5°C en valeur absolue, de préférence au maximum 2°C en valeur absolue, plus préférentiellement d'au maximum 1,5°C en valeur absolue, en particulier d'au plus 1°C en valeur absolue, plus particulièrement d'au plus 0,5°C en valeur absolue.

Ainsi, selon un mode de réalisation préféré, pendant la mise en œuvre de l'étape ii), la température de ladite phase liquide varie d'au maximum 3°C en valeur absolue, avantageusement au maximum 2,5°C en valeur absolue, de préférence au maximum 2°C en valeur absolue, plus préférentiellement d'au maximum 1,5°C en valeur absolue, en particulier d'au plus 1°C en valeur absolue, plus particulièrement d'au plus 0,5°C en valeur absolue.

La température de ladite phase liquide est mesurée en plusieurs points de celle-ci suivant les méthodes connues de l'homme du métier.

Selon un mode de réalisation particulier, ladite phase liquide pauvre en HF est une phase liquide comprenant moins de 15% en poids de HF, avantageusement moins de 10% en poids de HF, de préférence moins de 8% en poids de HF, plus préférentiellement moins de 6% en poids de HF, en particulier moins de 5% en poids de HF, plus particulièrement moins de 4% en poids de HF, de manière privilégiée moins de 2% en poids de HF sur base du poids total de ladite phase liquide.

Selon un mode de réalisation alternatif, ladite phase liquide est riche en HF. Avantageusement, dans ce mode de réalisation alternatif, ladite phase liquide comprend au moins 25% en poids de HF, de préférence au moins 30% en poids de HF, plus préférentiellement au moins 35% en poids de HF. Ainsi, ladite phase liquide peut comprendre au moins 25%, au moins 26%, au moins 27%, au moins 28%, au moins 29%, au moins 30%, au moins 31%, au moins 32%, au moins 33%, au moins 34%, au moins 35%, au moins 36%, au moins 37%, au moins 38%, au moins 39%, au moins 40%, au moins 41%, au moins 42%, au moins 43%, au moins 44%, au moins 45%, au moins 46%, au moins 47%, au moins 48%, au moins 49% ou au moins 50 % en poids de HF.

10 Le mode de réalisation dans lequel ladite phase liquide est pauvre en HF est néanmoins privilégié.

Ladite phase liquide peut comprendre au moins 10% en poids de composés de formule (I) $C_3H_nF_mCl_p$ (I) dans laquelle n est un entier de 0 à 8, m est un entier de 0 à 8, et p est un entier de 0 à 8 ; de préférence n est un entier de 0 à 8, m est un entier de 0 à 6 et p est un entier de 0 à 6. Par exemple, des composés de formule (I) peuvent être C_3Cl_6 , $C_3H_4Cl_4$ ou $C_3H_3Cl_5$. De préférence, ladite phase liquide peut comprendre au moins 10% en poids de composés de formule (I) $C_3H_nF_mCl_p$ (I) dans laquelle n est un entier de 1 à 8, m est un entier de 0 à 4, et p est un entier de 0 à 4 ; de préférence n est un entier de 1 à 4, m est un entier de 0 à 3 et p est un entier de 2 à 4. Les composés de formule (I) peuvent être des composés de type propane ou propène comprenant un ou plusieurs atomes de chlore et/ou un ou plusieurs atomes de fluor. De préférence, ladite phase liquide peut comprendre au moins 10% en poids de composés de formule (I) sélectionnée parmi le groupe consistant en $C_3H_2Cl_4$, $C_3H_2Cl_3F$, $C_3H_2Cl_2F_2$, $C_3H_3Cl_5$, $C_3H_3Cl_4F$, $C_3H_3Cl_3F_2$ et $C_3H_3Cl_2F_3$. En particulier, ladite phase liquide peut comprendre au moins 10% en poids de composés de formule (I) sélectionnée parmi le groupe consistant en $C_3H_2Cl_4$, $C_3H_2Cl_3F$ et $C_3H_2Cl_2F_2$. Ladite phase liquide peut comprendre au moins 15% en poids de composés de formule (I) $C_3H_nF_mCl_p$ (I) dans laquelle n est un entier de 0 à 8, m est un entier de 0 à 8, et p est un entier de 0 à 8 ; de préférence n est un entier de 0 à 8, m est un entier de 0 à 6 et p est un entier de 0 à 6. En particulier, ladite phase liquide peut comprendre au moins 15% en poids de composés de formule (I) $C_3H_nF_mCl_p$ (I) dans laquelle n est un entier de 1 à 8, m est un entier de 0 à 4, et p est un entier de 0 à 4; de préférence n est un entier de 1 à 4, m est un entier de 0 à 3 et p est un entier de 2 à 4. De préférence, ladite phase liquide peut comprendre au moins 15% en poids de composés de formule (I) sélectionnée parmi le groupe consistant en $C_3H_2Cl_4$, $C_3H_2Cl_3F$, $C_3H_2Cl_2F_2$, $C_3H_3Cl_5$, $C_3H_3Cl_4F$, $C_3H_3Cl_3F_2$ et $C_3H_3Cl_2F_3$. En particulier, ladite phase liquide

peut comprendre au moins 15% en poids de composés de formule (I) sélectionnée parmi le groupe consistant en $C_3H_2Cl_4$, $C_3H_2Cl_3F$ et $C_3H_2Cl_2F_2$. Ladite phase liquide peut comprendre au moins 20%, au moins 30%, au moins 40%, au moins 50%, au moins 60%, au moins 70%, au moins 80% ou au moins 90% en poids de composés de formule (I) $C_3H_nF_mCl_p$ (I) dans laquelle n est un entier de 0 à 8, m est un entier de 0 à 8, et p est un entier de 0 à 8 ; de préférence n est un entier de 0 à 8, m est un entier de 0 à 6 et p est un entier de 0 à 6. Ladite phase liquide peut comprendre au moins 20%, au moins 30%, au moins 40%, au moins 50%, au moins 60%, au moins 70%, au moins 80% ou au moins 90% en poids de composés de formule (I) $C_3H_nF_mCl_p$ (I) dans laquelle n est un entier de 1 à 8, m est un entier de 0 à 4, et p est un entier de 0 à 4; de préférence n est un entier de 1 à 4, m est un entier de 0 à 3 et p est un entier de 2 à 4. De préférence, ladite phase liquide peut comprendre au moins 20%, au moins 30%, au moins 40%, au moins 50%, au moins 60%, au moins 70%, au moins 80% ou au moins 90% en poids de composés de formule (I) sélectionnée parmi le groupe consistant en $C_3H_2Cl_4$, $C_3H_2Cl_3F$, $C_3H_2Cl_2F_2$, $C_3H_3Cl_5$, $C_3H_3Cl_4F$, $C_3H_3Cl_3F_2$ et $C_3H_3Cl_2F_3$. En particulier, ladite phase liquide peut comprendre au moins 20%, au moins 30%, au moins 40%, au moins 50%, au moins 60%, au moins 70%, au moins 80% ou au moins 90% en poids de composés de formule (I) sélectionnée parmi le groupe consistant en $C_3H_2Cl_4$, $C_3H_2Cl_3F$ et $C_3H_2Cl_2F_2$.

De préférence, ledit courant **A2** comprend au moins 10% en poids de 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène sur base du poids total dudit courant **A2**.
Avantageusement, ledit courant **A2** comprend au moins 15% en poids de 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène, de préférence au moins 20% en poids de 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène, plus préférentiellement au moins 25% en poids de 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène, en particulier au moins 30% en poids de 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène, plus particulièrement au moins 35% en poids de 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène, de manière privilégiée au moins 40% en poids de 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène, de manière avantageusement privilégiée au moins 45% en poids de 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène, de manière préférentiellement privilégiée au moins 50% en poids de 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène, de manière particulièrement privilégiée au moins 55% en poids de 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène sur base du poids total dudit courant **A2**.

De préférence, ledit courant **A2** comprend au moins 60% en poids ou au moins 65% en poids ou au moins 70% en poids ou au moins 75 % en poids ou au moins 80% en poids ou au moins 85% en poids ou au moins 90% en poids ou au moins 95% en poids ou au moins 99% en poids de 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène sur base du poids total dudit courant **A2**.

Selon un mode de réalisation, ledit courant **A1** et ledit courant **A2** sont préchauffés avant la mise en œuvre de l'étape i') ou ii).

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape ii) est mise en œuvre à une température comprise entre 20°C et 150°C, avantageusement entre 50°C et 150°C, de préférence entre 80 et 120°C, en particulier entre 90 et 110°C.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape ii) est mise en œuvre à une pression comprise entre 1 et 20 bara, avantageusement entre 5 et 20 bara, de préférence entre 5 et 18 bara, plus préférentiellement entre 7 et 18 bara, en particulier entre 10 et 18 bara, plus particulièrement entre 12 et 18 bara, de manière privilégiée entre 12 et 15 bara.

Selon un mode de réalisation préféré, le procédé est mis en œuvre en continu dans un seul réacteur.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape ii) est mise en œuvre en l'absence de catalyseur. Alternativement, l'étape ii) peut être mise en œuvre en présence d'un catalyseur. Le catalyseur peut être sélectionné parmi le groupe consistant en TiCl_4 , SnCl_4 , TaCl_5 , SbCl_3 , AlCl_3 , SbCl_5 et un mélange de ceux-ci. Le catalyseur peut être partiellement ou totalement fluoré. De préférence, la mise en œuvre de l'étape ii) en l'absence de catalyseur est privilégiée pour éviter les problèmes de corrosion du réacteur.

Selon un mode de réalisation préféré, lesdits moyens d'agitation comprennent un mélangeur statique, un dispositif d'injection d'un gaz inerte dans ladite phase liquide, un dispositif de recirculation de la phase liquide, un dispositif d'agitation mécanique ou un dispositif de reflux de HF dans ladite phase liquide ou une combinaison de plusieurs de ces moyens d'agitation. De préférence, lesdits moyens d'agitation comprennent un mélangeur statique, un dispositif d'injection d'un gaz inerte dans ladite phase liquide, un dispositif de recirculation de la phase liquide ou un dispositif de reflux de HF dans ladite phase liquide ou une combinaison de plusieurs de ces moyens.

La figure 1 représente schématiquement un réacteur 1 comprenant comme moyen d'agitation un mélangeur statique. Dans la figure 1, le réacteur 1 comprend une phase liquide 2 pauvre en HF telle que définie dans la présente demande. Le HF et le HCFO-1230za sont

introduits dans le réacteur respectivement par l'intermédiaire d'une ligne d'amenée 4 ou 5. Le HF et le HCFO-1230za sont mélangés dans le mélangeur statique 3 alimentant un dispositif de diffusion 6 équipé d'ouvertures 6a avant d'être introduit dans la phase liquide 2. Après avoir traversé le mélangeur statique 3, le dispositif de diffusion 6 permet la diffusion optimale du mélange de HF et de HCFO-1230za dans la phase liquide 2. Cette diffusion optimale permet une meilleure régulation de la température de la phase liquide 2. Ainsi, selon un mode de réalisation préféré, le réacteur dans lequel le présent procédé est mis en œuvre, peut comprendre un mélangeur statique et au moins une, de préférence au moins deux, ligne(s) d'amenée des courants **A1** et **A2**. Le mélangeur statique 3 apporte un mélange homogène vers le dispositif de diffusion 6 permettant la diffusion desdits courants **A1** et **A2** dans ladite phase liquide 2. Ainsi, le réacteur peut également comprendre un dispositif de diffusion équipé d'ouvertures et connecté audit mélangeur statique.

Selon un autre mode de réalisation, le réacteur 1 comprend comme moyen d'agitation un dispositif de recirculation de la phase liquide. Ce mode de réalisation est illustré à la figure 2. A la figure 2, le réacteur 1 comprend une phase liquide 2 pauvre en HF. Le HF et le HCFO-1230za sont introduits dans le réacteur respectivement par l'intermédiaire d'une ligne d'amenée 4 ou 5. L'introduction des réactifs, i.e. HF et HCFO-1230za, dans le réacteur 1 est effectuée via une pompe 10. La phase liquide 2 est extraite du réacteur 1 par la conduite 8 et acheminée vers la pompe 10 par la conduite 9. La pompe 10 permet l'introduction de la phase liquide soutirée par les conduites 8 et 9 dans la phase liquide 2 du réacteur 1. Cette introduction s'effectue par l'intermédiaire d'une conduite 11 connectant la pompe 10 au réacteur 1. Ainsi, selon un mode de réalisation préféré, le réacteur dans lequel le présent procédé est mis en œuvre, peut comprendre au moins une, de préférence au moins deux, ligne(s) d'amenée des courants **A1** et **A2**. Le réacteur peut également comprendre une pompe apte à soutirer une partie de ladite phase liquide contenue dans le réacteur et à permettre la recirculation de celle-ci dans le réacteur. Le réacteur peut également comprendre des conduites connectant ladite pompe avec la phase liquide du réacteur. Ainsi, le réacteur peut comprendre au moins une première conduite soutirant la phase liquide du réacteur et l'acheminant vers la pompe et au moins une seconde conduite connectant la pompe vers le réacteur et apte à introduire la phase liquide soutirée dans le réacteur. Lesdites lignes d'amenée des courants **A1** et **A2** peuvent être connectées à ladite pompe. Le réacteur peut également comprendre au moins une conduite soutirant un courant gazeux dudit réacteur pour l'acheminer vers ladite pompe.

Selon un autre mode de réalisation, le réacteur 1 comprend comme moyen d'agitation un dispositif de reflux de HF dans la phase liquide. Ce mode de réalisation est illustré à la figure 3. A la figure 3, le réacteur 1 comprend une phase liquide 2 pauvre en HF. Le HF et le HCFO-1230za sont introduits dans la phase liquide 2 du réacteur 1 respectivement par l'intermédiaire d'une ligne d'amenée 4 ou 5. La phase gazeuse présente dans le ciel du réacteur 1 (par exemple le courant **C** selon la présente invention) est soutirée de celui-ci par la conduite 12 pour être acheminée vers un dispositif de distillation 13. Un courant 15 est récupéré en tête du dispositif de distillation 13 par l'intermédiaire de la conduite 14. Un courant 16 est récupéré en pied du dispositif de distillation 13 et est acheminé vers le réacteur 1 pour être introduit dans la phase liquide 2. Ainsi, selon un mode de réalisation préféré, le réacteur dans lequel le présent procédé est mis en œuvre, peut comprendre au moins une, de préférence au moins deux, ligne(s) d'amenée des courants **A1** et **A2**. Le réacteur peut également comprendre un dispositif de distillation, au moins une conduite alimentant ledit dispositif de distillation avec une phase gazeuse provenant du ciel dudit réacteur. Le dispositif de distillation comprend également une conduite connectant le pied du dispositif de distillation à la phase liquide du réacteur ; ladite conduite permettant de réintroduire un courant comprenant du HF dans ladite phase liquide du réacteur. Ledit dispositif de distillation peut comprendre également une conduite connecté en tête de celui-ci pour soutirer un courant comprenant 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène.

Selon un autre mode de réalisation, le réacteur 1 comprend comme moyen d'agitation un dispositif d'injection d'un gaz inerte dans la phase liquide. Ce mode de réalisation est illustré à la figure 4. A la figure 4, le réacteur 1 comprend une phase liquide 2 pauvre en HF. Le HF et le HCFO-1230za sont introduits dans le réacteur respectivement par l'intermédiaire d'une ligne d'amenée 4 ou 5. Le gaz inerte est introduit dans la phase liquide via une conduite 17. Le gaz inerte peut être de l'azote, de l'argon ou de l'HCl. Ainsi, selon un mode de réalisation préféré, le réacteur dans lequel le présent procédé est mis en œuvre, peut comprendre au moins une, de préférence au moins deux, ligne(s) d'amenée des courants **A1** et **A2**. Le réacteur peut également comprendre une conduite d'amenée d'un gaz inerte plongeant dans ladite phase liquide contenu dans le réacteur.

Selon un autre mode de réalisation, le réacteur 1 comprend comme moyen d'agitation un mélangeur statique et un dispositif de reflux du HF dans la phase liquide. Ce mode de réalisation est illustré à la figure 5. A la figure 5, le réacteur 1 comprend une phase liquide 2 pauvre en HF. Le HF et le HCFO-1230za sont introduits dans la phase liquide 2 du réacteur 1 respectivement à partir d'une ligne d'amenée 4 ou 5 alimentant un mélangeur statique 3, lui-

même connecté à un dispositif de diffusion 6 équipé d'ouvertures 6a. La phase gazeuse présente dans le ciel du réacteur 1 (par exemple le courant **C** selon la présente invention) est soutirée de celui-ci par la conduite 12 pour être acheminée vers un dispositif de distillation 13. Un courant 15 est récupéré en tête du dispositif de distillation 13 par l'intermédiaire de la conduite 14. Un
5 courant 16 est récupéré en pied du dispositif de distillation 13 et est acheminé vers le réacteur 1 pour être introduit dans la phase liquide 2. Ainsi, selon un mode de réalisation préféré, le réacteur dans lequel le présent procédé est mis en œuvre, peut comprendre au moins une, de préférence au moins deux, ligne(s) d'amenée des courants **A1** et **A2**, un mélangeur statique et optionnellement un dispositif de diffusion équipé d'ouvertures. Le mélangeur statique permet
10 d'homogénéiser les courants **A1** et **A2** et de les diffuser dans ladite phase liquide à l'aide, de préférence du dispositif de diffusion équipé d'ouvertures. Le réacteur peut également comprendre un dispositif de distillation, au moins une conduite alimentant ledit dispositif de distillation avec une phase gazeuse provenant du ciel dudit réacteur. Le dispositif de distillation comprend également une conduite connectant le pied du dispositif de distillation à la phase
15 liquide du réacteur ; ladite conduite permettant de réintroduire un courant comprenant du HF dans ladite phase liquide du réacteur. Ledit dispositif de distillation peut comprendre également une conduite connecté en tête de celui-ci pour soutirer un courant comprenant 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène.

Selon un autre mode de réalisation, le réacteur 1 comprend comme moyen d'agitation
20 un dispositif de recirculation de la phase liquide et un mélangeur statique. Ce mode de réalisation est illustré à la figure 6. A la figure 6, le réacteur 1 comprend une phase liquide 2 pauvre en HF. Le HF et le HCFO-1230za sont introduits dans le réacteur respectivement à partir des lignes d'amenée 4 ou 5. L'introduction des réactifs, i.e. HF et HCFO-1230za, dans le réacteur 1 est effectuée via une pompe 10. La phase liquide 2 est extraite du réacteur 1 par la conduite 8
25 et acheminée vers la pompe 10 par la conduite 9. La pompe 10 permet l'introduction de la phase liquide soutirée par les conduites 8 et 9 dans la phase liquide 2 du réacteur 1. La conduite 11 connecte la pompe 10 au réacteur 1 par l'intermédiaire du mélangeur statique 3 et du dispositif de diffusion 6 équipé d'ouvertures 6a. Une phase gazeuse peut également être présente dans le ciel du réacteur 1 (par exemple le courant **C** selon la présente invention). Ainsi, selon un mode
30 de réalisation préféré, le réacteur dans lequel le présent procédé est mis en œuvre, peut comprendre au moins une, de préférence au moins deux, ligne(s) d'amenée des courants **A1** et **A2**. Le réacteur peut également comprendre un mélangeur statique. Le mélangeur statique permet d'homogénéiser les courants **A1** et **A2** et de les diffuser dans ladite phase liquide à l'aide,

de préférence du dispositif de diffusion équipé d'ouvertures. Le réacteur peut également comprendre une pompe apte à soutirer une partie de ladite phase liquide contenue dans le réacteur et à permettre la recirculation de celle-ci dans le réacteur. Le réacteur peut également comprendre des conduites connectant ladite pompe avec la phase liquide du réacteur. Ainsi, le réacteur peut comprendre au moins une première conduite soutirant la phase liquide du réacteur et l'acheminant vers la pompe et au moins une seconde conduite connectant la pompe audit mélangeur statique. Lesdites lignes d'amenée des courants **A1** et **A2** peuvent être connectées à ladite pompe.

Selon un autre mode de réalisation, le réacteur 1 comprend comme moyen d'agitation un dispositif de recirculation de la phase liquide, un mélangeur statique et un dispositif de reflux du HF dans la phase liquide. Ce mode de réalisation est illustré à la figure 7. A la figure 7, le réacteur 1 comprend une phase liquide 2 pauvre en HF. Le HF et le HCFO-1230za sont introduits dans le réacteur respectivement à partir des lignes d'amenée 4 ou 5. L'introduction des réactifs, i.e. HF et HCFO-1230za, dans le réacteur 1 est effectuée via une pompe 10. La phase liquide 2 est extraite du réacteur 1 par la conduite 8 et acheminée vers la pompe 10 par la conduite 9. La pompe 10 permet l'introduction de la phase liquide soutirée par les conduites 8 et 9 dans la phase liquide 2 du réacteur 1. La conduite 11 connecte la pompe 10 au réacteur 1 par l'intermédiaire du mélangeur statique 3 et du dispositif de diffusion 6 équipé d'ouvertures 6a. La phase gazeuse présente dans le ciel du réacteur 1 est en partie soutirée de celui-ci par la conduite 12 pour être acheminée vers un dispositif de distillation 13. Un courant 15 est récupéré en tête du dispositif de distillation 13 par l'intermédiaire de la conduite 14. Un courant 16 est récupéré en pied du dispositif de distillation 13 et est acheminé vers le réacteur 1 pour être introduit dans la phase liquide 2. Ainsi, selon un mode de réalisation préféré, le réacteur dans lequel le présent procédé est mis en œuvre, peut comprendre au moins une, de préférence au moins deux, ligne(s) d'amenée des courants **A1** et **A2**. Le réacteur peut également comprendre un mélangeur statique. Le mélangeur statique permet d'homogénéiser les courants **A1** et **A2** et de les diffuser dans ladite phase liquide à l'aide, de préférence du dispositif de diffusion équipé d'ouvertures. Le réacteur peut également comprendre une pompe apte à soutirer une partie de ladite phase liquide contenue dans le réacteur et à permettre la recirculation de celle-ci dans le réacteur. Le réacteur peut également comprendre des conduites connectant ladite pompe avec la phase liquide du réacteur. Ainsi, le réacteur peut comprendre au moins une première conduite soutirant la phase liquide du réacteur et l'acheminant vers la pompe et au moins une seconde conduite connectant la pompe audit mélangeur statique. Lesdites lignes d'amenée des

courants **A1** et **A2** peuvent être connectées à ladite pompe. Le réacteur peut également comprendre un dispositif de distillation, au moins une conduite alimentant ledit dispositif de distillation avec une phase gazeuse provenant du ciel dudit réacteur. Le dispositif de distillation comprend également une conduite connectant le pied du dispositif de distillation à la phase
5 liquide du réacteur ; ladite conduite permettant de réintroduire un courant comprenant du HF dans ladite phase liquide du réacteur. Ledit dispositif de distillation peut comprendre également une conduite connecté en tête de celui-ci pour soutirer un courant comprenant 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène.

Plus particulièrement, le moyen d'agitation comprend un mélangeur statique. Ainsi, le
10 présent procédé de production de 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (HCFO-1233zd) comprend les étapes de :

i) la fourniture :

- d'un courant **A1** comprenant HF,
- d'un courant **A2** comprenant 1,1,3,3-tetrachloropropene et/ou 1,3,3,3-tetrachloropropene, et
15
- d'un réacteur contenant une phase liquide et comprenant un mélangeur statique,

i') la mise en contact dudit courant **A1** avec ledit courant **A2** dans ledit mélangeur statique pour former un mélange **B** comprenant HF, 1,1,3,3-tetrachloropropene et/ou 1,3,3,3-tetrachloropropene,
20

ii') la diffusion dudit mélange **B** dans ladite phase liquide pour mettre en œuvre l'étape ii) à partir de celui-ci.

Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, le présent procédé de production de 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (HCFO-1233zd) comprend les étapes de :

25 i) la fourniture :

- d'un courant **A1** comprenant HF,
- d'un courant **A2** comprenant 1,1,3,3-tetrachloropropene et/ou 1,3,3,3-tetrachloropropene, et
30
- d'un réacteur contenant une phase liquide et comprenant un mélangeur statique,

i') mise en contact dudit courant **A1** avec ledit courant **A2** dans ledit mélangeur statique pour former un mélange **B** comprenant HF, 1,1,3,3-tetrachloropropene et/ou 1,3,3,3-tetrachloropropene,

ii') diffusion dudit mélange **B** dans ladite phase liquide,

ii) la mise en contact dans ladite phase liquide dudit courant **A1** comprenant HF avec ledit courant **A2** comprenant 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène dans des conditions suffisantes pour produire un courant **C** comprenant 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, HF et HCl,

iii) la récupération dudit courant **C**.

L'utilisation d'un mélangeur statique permet un contrôle optimal de la température de la phase liquide pendant la mise en œuvre de l'étape ii). Ainsi dans ce mode de réalisation, la température de ladite phase liquide est substantiellement constante. De préférence, l'utilisation d'un mélangeur statique permet une variation de la température de la phase liquide d'au maximum 0,5°C.

De préférence, le mélangeur statique est combiné avec un ou plusieurs moyen(s) d'agitation tels que définis dans la présente demande. Ainsi, le réacteur peut comprendre, outre le mélangeur statique, un dispositif de reflux du HF dans la phase liquide et/ou un dispositif de recirculation de ladite phase liquide tel que défini dans la présente demande, notamment aux figures 5 à 7. Alternativement, le réacteur peut comprendre, outre le mélangeur statique, un dispositif d'injection d'un gaz inerte dans la phase liquide.

En outre, le mélangeur statique permet d'initier la réaction de fluoration entre l'acide fluorhydrique et le 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou le 1,3,3,3-tétrachloropropène. Dans ledit mélange **B**, le HF est sous forme gazeuse ou sous forme liquide. Dans ledit mélange **B**, le 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène est sous forme liquide. Ledit mélange **B** peut également comprendre des composés ayant un degré de fluoration supérieur à celui du 1,1,3,3-tétrachloropropène ou du 1,3,3,3-tétrachloropropène. Le degré de fluoration correspond au nombre d'atomes de fluor contenu dans le composé considéré. Par exemple, le mélange **B** peut comprendre des composés trichlorofluoropropène (HCFO-1231) ou dichlorodifluoropropène (HCFO-1232). Il a été ainsi découvert de manière surprenante que l'utilisation de produits de départ tels que 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène permettait une production du 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène plus aisée et plus rapide dans des conditions opératoires moins contraignantes en terme de température et de pression. Ainsi, l'utilisation de produits de départ tels que 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène en combinaison avec le mélangeur statique permet d'initier la réaction de fluoration dès leur mise en contact dans ledit mélangeur statique. L'HCl sous-produit lors de l'initiation de la réaction contribue à l'homogénéité du mélange des matières premières.

Ainsi, la mise en œuvre du procédé est plus efficace qu'avec un produit de départ tel que le 1,1,1,3,3-pentachloropropane (HCC-240fa). Le mélangeur statique permet en outre de contrôler la diffusion du mélange **B** dans ladite phase liquide en limitant la formation de composés lourds (tels que mentionnés ci-dessus).

5 Le courant **C** est de préférence sous forme gazeuse. Le courant **C** peut également comprendre des composés organiques tels que les intermédiaires de la réaction de fluoration ou des coproduits. On peut citer notamment le dichlorodifluoropropène, le trichloromonofluoropropène, le fluorotétrachloropropane, le pentafluoropropane, le difluorotrichloropropane, le dichlorotrifluoropropane et le 1,3,3,3-tetrafluoropropène. De
10 préférence, le courant **C** comprend 1,3,3,3-tetrafluoropropène et 1,1,1,3,3-pentafluoropropane. La teneur molaire en 1,3,3,3-tetrafluoropropène dans ledit courant **C** est inférieure à 0,2 mol%. La teneur molaire en 1,1,1,3,3-pentafluoropropane dans ledit courant **C** est inférieure à 0,5 mol%.

Selon un mode de réalisation préféré, le courant **C** est purifié, de préférence par
15 distillation, pour former un courant **C1** comprenant HCl et un courant **C2** comprenant 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène et HF, ledit courant **C2** étant lui-même séparé, par exemple par décantation à froid, en un courant **C3** comprenant 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène et un courant **C4** comprenant HF recyclé à l'étape i') ou ii). L'étape de décantation à froid peut être mise en œuvre à une température de -50°C à 50°C, de préférence de -30°C à 0°C.

20

EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter. L'équipement utilisé consiste en un autoclave d'une capacité de 1 litre avec une double enveloppe, fabriqué en acier inoxydable 316L. Il est pourvu de moyens de mesure de température et de pression. Des
25 ouvertures au sommet de l'autoclave permettent l'introduction des réactifs et l'enlèvement des produits. Un condenseur est prévu au sommet, ainsi qu'une vanne pour la régulation de la pression. Le condenseur est contrôlé en température au moyen d'un bain thermostaté. En raison de la régulation de pression, les produits de la réaction sont extraits au fur et à mesure. Ainsi, le flux de gaz de sortie passe dans un dispositif de lavage qui collecte les hydracides HF et
30 HCl, puis est refroidi dans de l'azote liquide. La répartition molaire des produits du gaz de sortie est analysée périodiquement, par GPC (chromatographie en phase gazeuse). A la fin de l'essai, le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante puis dépressurisé.

Exemple 1 comparatif : fluoration en phase liquide du 1230za sans agitation

Une quantité de 150 g d'HF est introduite dans l'autoclave. La température du réacteur est ajustée à 90°C dans la phase liquide. La régulation de la pression est effectuée à 13 bara. Une fois la température stabilisée, 135 g de 1230za sont introduits dans le réacteur. Le rapport molaire d'HF sur le composé organique est donc de 10. La température de la phase liquide prise en même temps en deux points est différente. Après deux heures de réaction, l'essai est arrêté et traité selon les modalités décrites précédemment. La conversion de HCO-1230za est de 69,2%. La quantité de composés lourds formée est estimée par la masse de produits organiques (autre que 1230za) récupérée du réacteur en fin de réaction divisée par la masse de 1230za ayant réagi. Celle-ci est de 9% en poids.

Exemple 2 : fluoration en phase liquide du 1230za avec agitation

Une quantité de 150 g d'HF est introduite dans l'autoclave. Le réacteur est équipé d'un moyen d'agitation mécanique. La température du réacteur est ajustée à 90°C dans la phase liquide. La régulation de la pression est effectuée à 13 bara. Une fois la température stabilisée, 136 g de 1230za sont introduits dans le réacteur. Le rapport molaire d'HF sur le composé organique est donc de 10. La température de la phase liquide prise en même temps en deux points différents ne varie pas. Après deux heures de réaction, l'essai est arrêté et traité selon les modalités décrites précédemment. La conversion de HCO-1230za est de 100%. La quantité de composés lourds formée est estimée par la masse de produits organiques (autre que 1230za) récupérée du réacteur en fin de réaction divisée par la masse de 1230za ayant réagi. Celle-ci est de 6% en poids.

La présence d'un moyen d'agitation tel que prévu par la présente invention permet de diminuer la quantité de composés lourds formés pendant la réaction de fluoration. Comme démontré par l'exemple 2, la présence d'un moyen d'agitation permet de diminuer la teneur en composés lourds à 6% en poids contre 9% à l'exemple 1 mis en œuvre en l'absence d'agitation.

Exemple 3 : fluoration en phase liquide du 1230za avec un mélangeur statique

L'équipement pilote utilisé consiste en un réacteur d'une capacité de 60 litres en acier inoxydable 316L. Il est pourvu de moyens de mesure de température, de pression et de niveau liquide. Les deux réactifs sont préchauffés. Ils sont ensuite mélangés et alimentés dans le réacteur à l'aide d'un tube plongeur équipé d'un mélangeur statique puis d'un diffuseur à

l'extrémité. Un système de prélèvement en ligne permet d'échantillonner le flux de gaz de sortie qui est ainsi orienté vers un appareil de chromatographie gazeuse. Les réactifs sont alimentés en continu et les produits sont analysés et collectés en continu. Une quantité de 25 litres de 1230za est introduite dans le réacteur. La régulation de pression est ajustée à 15 bara. Les réactifs sont ensuite alimentés avec les débits suivants : 2,3 kg/h de HF et 3,2 kg/h de 1230za. La température de la phase liquide prise en même temps en cinq points différents après 24 h de fonctionnement en continu du réacteur varie au maximum de 0,5°C. La composition du flux organique gazeux résultant est donnée : 95,4 mol% de HFCO-1233zdE, 4,17mol% de HCFO-1233zdZ, 0,14mol% de 1234ze (E+Z), 0,002 mol% de 245fa.

10

Exemple 4 (comparatif) : fluoration en phase liquide du 1230za sans mélangeur statique

L'exemple 3 est reproduit sans mélangeur statique. Les deux réactifs alimentent indépendamment le réacteur à l'aide de deux tubes plongeurs. La température de la phase liquide prise en même temps en cinq points différents du réacteur varie entre 89°C à la surface liquide et 94°C au fond du réacteur. La composition du flux organique gazeux résultant est donnée : 94,6 mol% de HFCO-1233zdE, 4,53 mol% de HCFO-1233zdZ, 0,18 mol% de 1234ze (E+Z), 0,025 mol% de 245fa.

La présence d'un mélangeur statique comme moyen d'agitation permet également de diminuer la teneur en coproduits. En effet, la teneur en 1234ze et en 245fa diminue lorsque le procédé de fluoration est mis en œuvre en présence d'un moyen d'agitation tel que le mélangeur statique.

20

Revendications

1. Procédé de production de 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (HCFO-1233zd) comprenant les étapes de :

5 i) la fourniture :

- d'un courant **A1** comprenant HF,
- d'un courant **A2** comprenant 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène, et
- d'un réacteur contenant une phase liquide,

10 ii) dans ledit réacteur, la mise en contact dans ladite phase liquide dudit courant **A1** comprenant HF avec ledit courant **A2** comprenant 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène dans des conditions suffisantes pour produire un courant **C** comprenant 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, HF et HCl,

iii) la récupération dudit courant **C**,

15 caractérisé en ce que ledit réacteur est pourvu de moyens d'agitation de ladite phase liquide de sorte à maintenir la température de ladite phase liquide substantiellement constante au cours de l'étape ii).

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que, pendant la mise en œuvre de l'étape

20 ii), la température de ladite phase liquide varie d'au maximum 2°C.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que lesdits moyens d'agitation comprennent un mélangeur statique, un dispositif d'injection dans ladite phase liquide d'un gaz inerte, un dispositif de recirculation de la phase liquide ou un dispositif

25 de reflux de HF dans ladite phase liquide.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le moyen d'agitation comprend un mélangeur statique et le procédé comprend les étapes de :

i) la fourniture :

- 30
- d'un courant **A1** comprenant HF,
 - d'un courant **A2** comprenant 1,1,3,3-tétrachloropropène et/ou 1,3,3,3-tétrachloropropène, et

- d'un réacteur contenant une phase liquide et comprenant un mélangeur statique,

i') la mise en contact dudit courant **A1** avec ledit courant **A2** dans ledit mélangeur statique pour former un mélange **B** comprenant HF, 1,1,3,3-tetrachloropropene et/ou 1,3,3,3-tetrachloropropene,

ii') la diffusion dudit mélange **B** dans ladite phase liquide pour mettre en œuvre l'étape ii) à partir de celui-ci.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit courant **A1** et ledit courant **A2** sont préchauffés avant la mise en œuvre de l'étape i') ou ii).

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape ii) est mise en œuvre à une température comprise entre 20°C et 150°C.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape ii) est mise en œuvre à une pression comprise entre 1 et 20 bara.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre en continu dans un seul réacteur.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape ii) est mise en œuvre en l'absence de catalyseur.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le courant **C** est purifié, de préférence par distillation, pour former un courant **C1** comprenant HCl et un courant **C2** comprenant 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène et HF, ledit courant **C2** étant lui-même séparé en un courant **C3** comprenant 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène et un courant **C4** comprenant majoritairement le HF recyclé à l'étape i') ou ii).

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ladite phase liquide est pauvre en HF, avantageusement ladite phase liquide comprend moins de 15% en poids de HF, de préférence moins de 10% en poids de HF, plus préférentiellement moins de 8% en poids de HF.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le courant **C** est un courant gazeux.

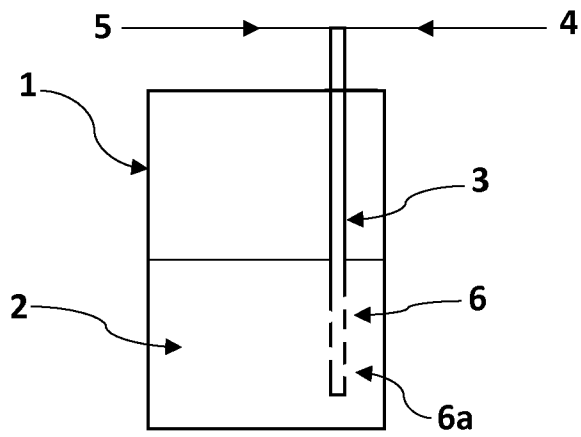


Fig. 1

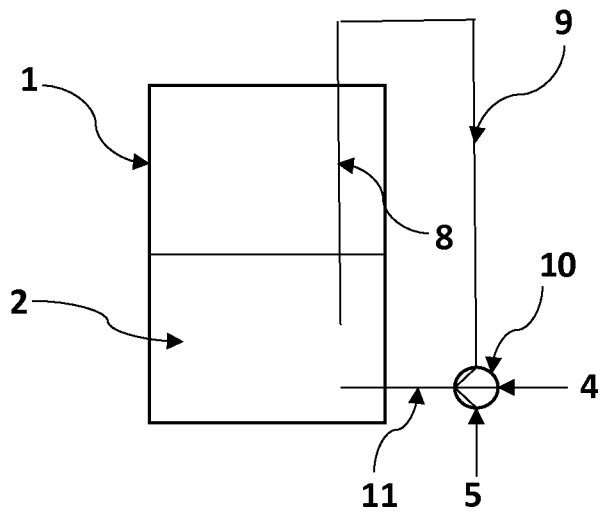


Fig. 2

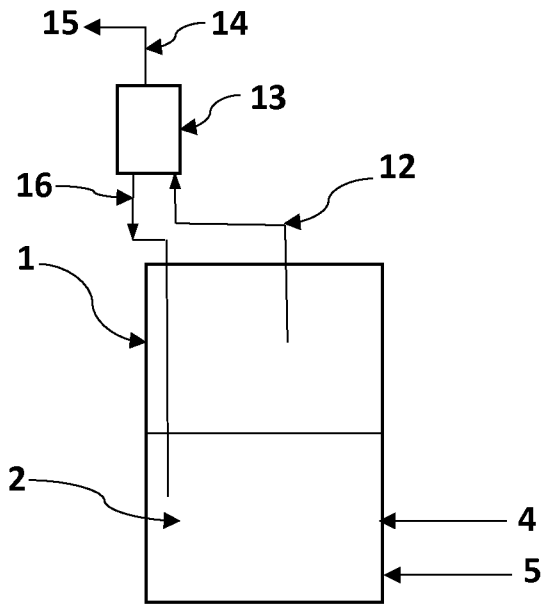


Fig. 3

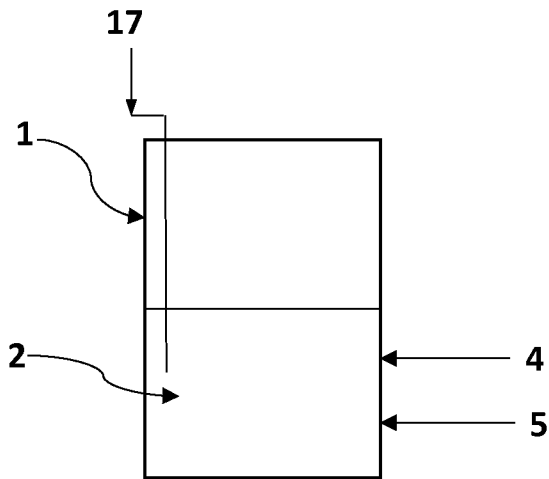


Fig. 4

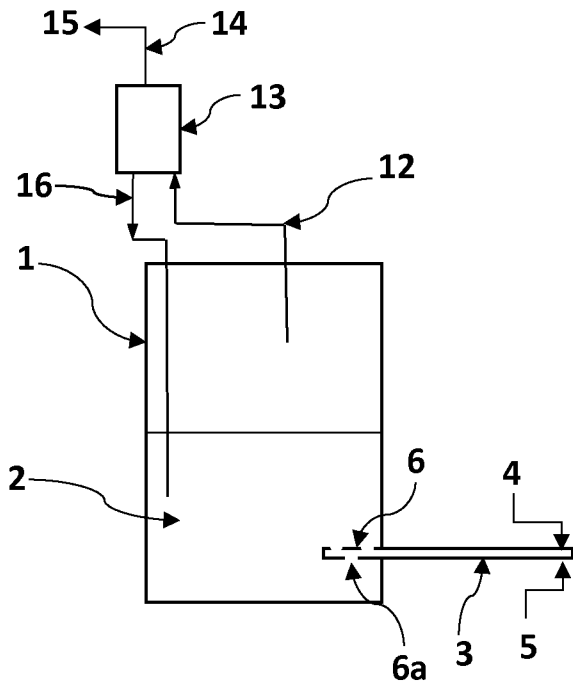


Fig. 5

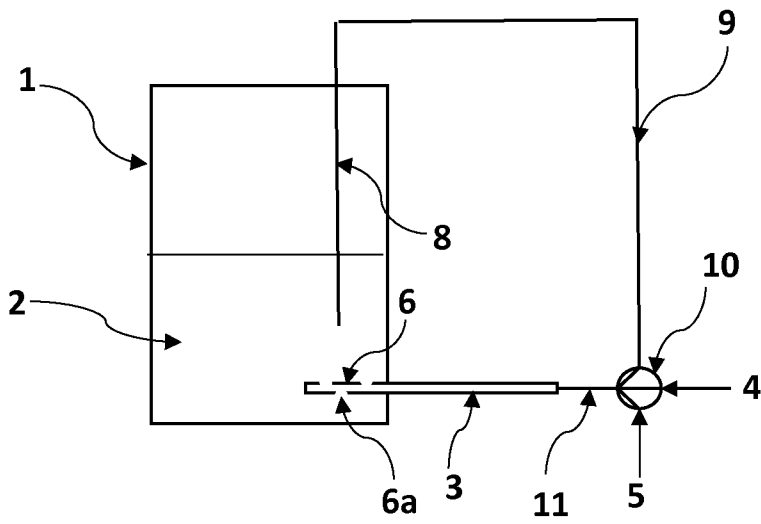


Fig. 6

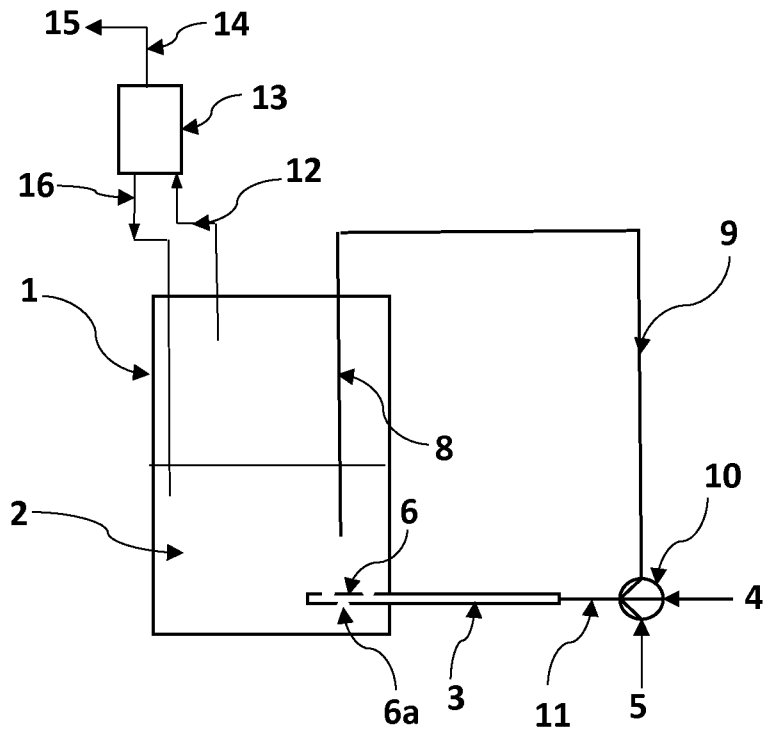


Fig. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/051520

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07C 17/20</i> (2006.01)i; <i>C07C 21/18</i> (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2013261354 A1 (MERKEL DANIEL C [US] ET AL) 03 October 2013 (2013-10-03) example 1	1-8,10-12 9
A	US 5684219 A (BOYCE C BRADFORD [US] ET AL) 04 November 1997 (1997-11-04) example 1	1-12
A	US 2014221704 A1 (TUNG HSUEH SUNG [US] ET AL) 07 August 2014 (2014-08-07) claims 2-4; example 1	1-12
A	US 2013261353 A1 (POKROVSKI KONSTANTIN A [US] ET AL) 03 October 2013 (2013-10-03) the whole document	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 30 September 2019		Date of mailing of the international search report 08 October 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Hacking, Michiel Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2019/051520

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2013261354	A1	03 October 2013	US	2013261354	A1	03 October 2013
				WO	2013148170	A1	03 October 2013
US	5684219	A	04 November 1997	AU	6248396	A	19 March 1997
				BR	9610129	A	06 April 1999
				CA	2230484	A1	06 March 1997
				EP	0854847	A1	29 July 1998
				JP	2001526624	A	18 December 2001
				KR	19980702654	A	05 August 1998
				US	5616819	A	01 April 1997
				US	5684219	A	04 November 1997
				WO	9708117	A1	06 March 1997
				US	2014221704	A1	07 August 2014
EP	2951140	A1	09 December 2015				
ES	2660601	T3	23 March 2018				
JP	6571248	B2	04 September 2019				
JP	2016510338	A	07 April 2016				
JP	2018184442	A	22 November 2018				
US	2014221704	A1	07 August 2014				
WO	2014121171	A1	07 August 2014				
US	2013261353	A1	03 October 2013	CN	104185616	A	03 December 2014
				EP	2831024	A1	04 February 2015
				JP	2015515464	A	28 May 2015
				MX	362353	B	11 January 2019
				US	2013261353	A1	03 October 2013
				WO	2013148300	A1	03 October 2013

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/051520

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C17/20 C07C21/18 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X A	US 2013/261354 A1 (MERKEL DANIEL C [US] ET AL) 3 octobre 2013 (2013-10-03) exemple 1 -----	1-8, 10-12 9
A	US 5 684 219 A (BOYCE C BRADFORD [US] ET AL) 4 novembre 1997 (1997-11-04) exemple 1 -----	1-12
A	US 2014/221704 A1 (TUNG HSUEH SUNG [US] ET AL) 7 août 2014 (2014-08-07) revendications 2-4; exemple 1 -----	1-12
A	US 2013/261353 A1 (POKROVSKI KONSTANTIN A [US] ET AL) 3 octobre 2013 (2013-10-03) le document en entier -----	1-12
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 30 septembre 2019		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 08/10/2019
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Hacking, Michiel

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/051520

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2013261354 A1	03-10-2013	US 2013261354 A1 WO 2013148170 A1	03-10-2013 03-10-2013
US 5684219 A	04-11-1997	AU 6248396 A BR 9610129 A CA 2230484 A1 EP 0854847 A1 JP 2001526624 A KR 19980702654 A US 5616819 A US 5684219 A WO 9708117 A1	19-03-1997 06-04-1999 06-03-1997 29-07-1998 18-12-2001 05-08-1998 01-04-1997 04-11-1997 06-03-1997
US 2014221704 A1	07-08-2014	CN 105026347 A EP 2951140 A1 ES 2660601 T3 JP 6571248 B2 JP 2016510338 A JP 2018184442 A US 2014221704 A1 WO 2014121171 A1	04-11-2015 09-12-2015 23-03-2018 04-09-2019 07-04-2016 22-11-2018 07-08-2014 07-08-2014
US 2013261353 A1	03-10-2013	CN 104185616 A EP 2831024 A1 JP 2015515464 A MX 362353 B US 2013261353 A1 WO 2013148300 A1	03-12-2014 04-02-2015 28-05-2015 11-01-2019 03-10-2013 03-10-2013