

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① **N° de publication :** **3 036 398**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① **N° d'enregistrement national :** **15 54655**
⑤① Int Cl⁸ : **C 07 C 21/08** (2015.01), C 07 C 17/23, C 07 C 17/25,
C 07 C 17/383, C 07 C 17/389

①②

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ COMPOSITIONS A BASE DE 1,1,3,3-TETRACHLOROPROPENE.

②② **Date de dépôt :** 22.05.15.

③③ **Priorité :**

④③ **Date de mise à la disposition du public
de la demande :** 25.11.16 Bulletin 16/47.

④⑤ **Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention :** 03.05.19 Bulletin 19/18.

⑤⑥ **Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :**

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ **Références à d'autres documents nationaux
apparentés :**

Demande(s) d'extension :

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

⑦② **Inventeur(s) :** PIGAMO ANNE et COLLIER
BERTRAND.

⑦③ **Titulaire(s) :** ARKEMA FRANCE Société anonyme.

⑦④ **Mandataire(s) :** ARKEMA FRANCE Société
anonyme.

FR 3 036 398 - B1



COMPOSITIONS A BASE DE 1,1,3,3-TETRACHLOROPROPENE

DOMAINE DE L'INVENTION

5 La présente invention concerne des compositions à base de F-1230za (1,1,3,3-tétrachloropropène), ou d'un mélange constitué de F-1230za et de F-1230zd (1,3,3,3-tétrachloropropène), leur fabrication, ainsi que leur utilisation notamment pour la production de F-1233zdE (*trans*-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène), de F-1234zeE (*trans*-1,3,3,3-tétrafluoropropène), et/ou de
10 F-245fa (1,1,1,3,3-pentafluoropropane).

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

Les fluorooléfines et en particulier le F-1233zdE sont des composés d'intérêt majeur pour les systèmes de réfrigération et de climatisation,
15 compte tenu des nouvelles réglementations environnementales.

Il est connu de produire les hydrofluorooléfines telles que le F-1233zdE par fluoration d'hydrochlorooléfines ou d'hydrochlorocarbures notamment. Cette fluoration est généralement une fluoration utilisant l'acide fluorhydrique comme agent fluorant.

20 Parmi les voies permettant d'obtenir le F-1233zdE, il est en particulier connu d'utiliser le F-240fa (1,1,1,3,3-pentachloropropane) en tant que composé de départ. Il est fait référence par exemple au document US 8,704,017 à cet égard, qui décrit un procédé de fluoration en phase liquide en l'absence de catalyseur mais nécessitant plusieurs réacteurs en
25 série et/ou une agitation du milieu réactionnel pour contrer le faible taux de conversion.

Le document US2014/0221704 enseigne la faible miscibilité entre le F-240fa et le fluorure d'hydrogène, et propose l'ajout d'un agent de transfert de phase dans le milieu réactionnel pour résoudre ce problème.

30 Le document US2013/0211154 suggère l'augmentation de la pression dans le milieu réactionnel pour améliorer le taux de conversion du F-240fa.

Un autre procédé possible est la fluoration en phase liquide du F-1230za, en l'absence de catalyseur et dans des conditions beaucoup moins sévères, cette matière première oléfinique ne présentant pas ces difficultés
35 de taux de conversion faible.

Cependant, il est connu qu'un procédé de fluoration en phase liquide peut générer plusieurs composés non souhaités tels que des composés oligomériques, des produits de point d'ébullition élevé, des composés

toxiques ou corrosifs, ou de manière plus générale, des impuretés difficiles à séparer. En particulier, ces composés oligomériques ont pour conséquence la réduction de l'efficacité du procédé de fluoration et doivent être séparés par une purge, en système continu ou en système batch, issue du réacteur et
5 retraitée. Les composés de point d'ébullition élevé peuvent également empêcher la réaction. .

Les effets néfastes des impuretés sur les procédés de fluoration ont également été observés à la réaction de F-1230za précitée.

La stabilisation des tétrachloropropènes par des inhibiteurs, généralement des antioxydants, est enseignée dans les documents
10 US2012/0226081, US2012/0190902 ou US2014/0213831. Ces inhibiteurs préviennent la formation d'impuretés oxygénées, principalement le phosgène qui est toxique, au cours des phases de transport et de stockage. Toutefois, l'impact de ces impuretés dans un procédé de fluoration en phase liquide
15 n'est pas décrit.

Il est souhaitable de parvenir à produire du F-1233zdE dans de bonnes conditions de rendement à l'échelle industrielle à l'aide d'un procédé simple à mettre en œuvre, notamment en phase liquide et en l'absence de catalyseur, qui permet une amélioration du rendement et/ou qui ne présente
20 pas des difficultés de séparation de composés non souhaités.

RESUME DE L'INVENTION

L'invention se fonde sur la découverte surprenante que lorsque le produit de départ ne contient pas, ou ne contient que très peu d'impuretés
25 spécifiques, la fluoration en l'absence de catalyseur de F-1230za, ou de F-1230za en mélange avec du F-1230zd, est nettement plus efficace. Le flux de produit est plus riche en F-1233zdE et contient moins de composés non souhaités.

L'invention concerne en premier lieu une composition comprenant au
30 moins 99,5 % en poids de 1,1,3,3-tétrachloropropène ou d'un mélange de 1,1,3,3-tétrachloropropène et de 1,3,3,3-tétrachloropropène, et comprenant au moins un composé choisi parmi une liste de composés supplémentaires consistant en les pentachloropropanes (notamment le F-240fa), les tétrachloropropènes autres que le F-1230za et le F-1230zd (notamment le
35 1,1,2,3-tétrachloroprène (F-1230xa), les chlorobutènes, les chlorobutanes et les composés oxygénés (par exemple, les acides, les esters, les aldéhydes ou les oxychlorures) ledit composé ou la totalité desdits composés étant

présent(s) dans la composition en une teneur pondérale inférieure ou égale à 0,5%.

Dans un mode de réalisation, ledit composé supplémentaire est présent dans la composition en une teneur pondérale inférieure ou égale à 1000ppm et la totalité desdits composés est inférieure ou égale à 0,5%.

Selon un mode de réalisation, la composition comprend au moins 99,5 % en poids, et de préférence au moins 99,7 % en poids, et de manière particulièrement préférée au moins 99,8 % en poids, de F-1230za, ou d'un mélange de F-1230za et de F-1230zd.

10

Deuxièmement, l'invention concerne un procédé d'obtention de la composition telle que définie ci-dessus.

Ensuite, l'invention porte de manière générale sur l'utilisation de ladite composition dans la préparation du F-1233zd, et fournit un procédé particulier de production de 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, notamment sous forme *trans*, comprenant :

15

- la fourniture d'une composition telle que définie ci-dessus ;
- la réaction de cette composition avec de l'acide fluorhydrique.

20

On peut également utiliser du F-1230zd ou bien un mélange constitué de F-1230za et de F-1230zd comme réactif de départ.

Selon le mode de réalisation préféré, le procédé comprend une unique étape de fluoration en phase liquide et en l'absence de catalyseur.

25

Au cours de la ou des réactions de fluoration, certaines des impuretés du F-1230za peuvent être converties en impuretés différentes dans le milieu liquide réactionnel opéré dans des conditions de température et de pression standards et s'accumuler à l'intérieur du réacteur. Ces oligomères sont néfastes pour la réactivité parce qu'ils occupent le volume du réacteur et détériorent le rendement de la réaction. Ils peuvent également être constitués de composés présentant une certaine toxicité, ou corrosivité, ce qui entraîne des difficultés lors de leur manipulation pour destruction. Elles doivent donc être éliminées à l'aide d'un système de purge avant d'être traitées et le résidu final éliminé.

30

La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique. Elle fournit plus particulièrement des compositions à base de F-1230za dont la teneur en impuretés spécifiques est contrôlée, permettant de minimiser la génération d'oligomères néfastes dans le milieu réactionnel du procédé de fabrication de F-1233zdE.

35

DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

5 Toutes les teneurs indiquées sont des teneurs pondérales sauf mention contraire.

Compositions selon l'invention

10 L'invention propose des compositions à base de F-1230za ou de mélange F-1230za et F-1230zd. La teneur en F-1230za ou la somme des teneurs en F-1230za et F-1230zd est supérieure ou égale à 99,5 %.

 Selon certains modes de réalisation, elle est supérieure ou égale à 99,6 %, ou à 99,7 %, ou à 99,8 %, ou à 99,9 %, ou à 99,95 %.

15 Les compositions selon l'invention comprennent également au moins un composé choisi parmi une liste de composés supplémentaires qui est constituée par les pentachloropropanes (notamment le 1,1,1,3,3-pentachloropropane ou F-240fa), les tétrachloropropènes (notamment le 1,1,2,3-tétrachloroprène ou F-1230xa), les chlorobutènes, les chlorobutanes et les composés oxygénés, ledit composé étant présent dans la composition
20 en une teneur inférieure ou égale à 0,5% en poids ; ou inférieure ou égale à 1000 ppm ; ou inférieure ou égale à 500 ppm ; ou inférieure ou égale à 450 ppm ; ou inférieure ou égale à 400 ppm ; ou inférieure ou égale à 350 ppm ; ou inférieure ou égale à 300 ppm ; ou inférieure ou égale à 250 ppm ; ou inférieure ou égale à 200 ppm ; ou inférieure ou égale à
25 150 ppm ; ou inférieure ou égale à 100 ppm ; ou inférieure ou égale à 75 ppm ; ou inférieure ou égale à 50 ppm ; ou inférieure ou égale à 25 ppm ; ou inférieure ou égale à 10 ppm ; ou inférieure ou égale à 5 ppm.

30 Par composé oxygéné, il est fait référence à n'importe lequel composé contenant un hétéroatome d'oxygène, tels que les acides, les esters, les aldéhydes ou les oxychlorures, comme par exemple, le phosgène.

 Des impuretés particulièrement indésirables en mélange dans le milieu réactionnel sont :

35 – les molécules de la série F-240, tels que le F-240fa (1,1,1,3,3-pentachloropropane), le F-240da (1,1,2,3,3-pentachloropropane), le F-240db (1,1,1,2,3-pentachloropropane), le F-240ab (1,1,1,2,2-pentachloropropane), et plus particulièrement le F-240db et le F-240fa ;

- les molécules de la série F-1230, autres que le F-1230za et le 1230zd, tels que le F-1230xa (1,1,2,3-tétrachloropropène), le F-1230xd (1,2,3,3-tétrachloropropène), le F-1230xf (2,3,3,3-tétrachloropropène) et plus particulièrement le F-1230xa précité;

5

Les molécules F-240fa, F-240db, et F-1230xa, sont des impuretés chlorées qui ont un comportement non souhaité dans le milieu réactionnel en présence d'HF et en l'absence de catalyseur. Le F-240fa a un taux de conversion faible et présente une certaine stabilité dans le milieu réactionnel.

10 Il peut conduire à des composés faiblement fluorés comme le F-241fa (1,1,3,3-tétrachloro-1-fluoropropane) de point d'ébullition élevé. Ils tendent à encombrer le volume du milieu réactionnel sans réagir suffisamment. Il en est sensiblement de même pour le F-240db. Par contre, la molécule F-1230xa génère de manière importante des oligomères lorsqu'elle est
15 chauffée en présence d'HF et en l'absence de catalyseur.

Par conséquent, il est souhaitable d'ajuster les compositions selon l'invention de façon à limiter la présence de ces impuretés chlorées.

Ainsi, des compositions avantageuses selon l'invention :

- comprennent au moins un composé parmi ceux des séries F-240, dans une teneur inférieure ou égale à 0,5% ; ou inférieure ou égale à 1000ppm ; ou inférieure ou égale à 250 ppm ; ou de 150 à 200 ppm ; ou de 100 à 150 ppm ; ou de 50 à 100 ppm ; ou de 25 à 50 ppm ; ou de 10 à 25 ppm ; ou de 5 à 10 ppm ; ou inférieure ou égale à 5 ppm, et par exemple de 1 à 5 ppm ; et/ou
- 25 – comprennent au moins un composé parmi ceux des séries F-1230, autres que le F-1230za et le 1230zd, dans une teneur inférieure ou égale à 0,5% ; ou inférieure ou égale à 1000ppm ; ou inférieure ou égale à 250 ppm ; ou de 150 à 200 ppm ; ou de 100 à 150 ppm ; ou de 50 à 100 ppm ; ou de 25 à 50 ppm ; ou de 10 à 25 ppm ; ou de 5 à 10 ppm ; ou inférieure ou égale à 5 ppm, et par exemple de 1 à 5 ppm ; ou bien
- 30 – comprennent au moins un composé parmi le F-1230xa, le F-240fa et le F-240db, dans une teneur inférieure ou égale à 0,5% ; ou inférieure ou égale à 1000ppm ; ou inférieure ou égale à 250 ppm ; ou de 150 à 200 ppm ; ou de 100 à 150 ppm ; ou de 50 à 100 ppm ; ou de 25 à 50 ppm ; ou de 10 à 25 ppm ; ou de 5 à 10 ppm ; ou inférieure ou égale à 5 ppm, et par exemple de 1 à 5 ppm.

35

D'autres impuretés particulièrement indésirables en mélange dans le milieu réactionnel sont également des molécules chlorées contenant quatre atomes de carbone. Ces composés de point d'ébullition élevé vont également s'accumuler dans le réacteur, encombrer le volume réactionnel et peuvent conduire, dans une moindre mesure, par fluoration et réarrangement de la molécule à un composé fluoré à quatre carbones dont la toxicité élevée est bien connue, à savoir le perfluoroisobutylène (PFIB).

Ces impuretés contenues dans la matière première sont donc :

- 10 – les molécules de type chlorobutanes, les dichlorobutanes, les trichlorobutanes et en particulier la famille des tétrachlorobutanes tels que le 1,1,4,4-tétrachlorobutane, le 1,2,3,4-tétrachlorobutane, le 1,1,1,3-tétrachlorobutane et le 1,1,3,3-tétrachlorobutane ;
- 15 – les molécules de type chlorobutènes, les dichlorobutènes, les tétrachlorobutènes et en particulier les trichlorobutènes tels que le 1,2,4-trichloro-but-2-ène, le 1,3-dichloro-2-chlorométhylpropène, le 1,1,3-trichloro-but-1-ène, le 4,4,4-trichloro-but-1-ène, le 1,2,3-trichloro-1-butène, le 3,4,4-trichloro-1-butène, le 2-chlorométhyl-3,3-dichloropropène, le 1,1,4-trichlorobut-2-ène, le 3,3,4-trichloro-but-1-ène, le 1,1,3-trichloro-but-2-ène, le 1,3,3-trichloro-but-1-ène, le 1,1,2-trichlorobut-1-ène, le 1,1,1-trichloro-but-2-ène, le 1,1,4-trichloro-but-2-ène, le 1,3,4-trichloro-but-1-ène, le 1,1,2-trichloro-but-2-ène, le 1,2,3-trichloro-but-2-ène, le 2-méthyl-1,1,3-trichloro-1-propène, le 1,2,4-trichloro-but-2-ène, le 2,3,4-trichloro-but-1-ène.

25

Ainsi, des compositions avantageuses selon l'invention :

- 30 – comprennent au moins un composé parmi la série des chlorobutanes dans une teneur inférieure ou égale à 0,5% ; ou inférieure ou égale à 1000ppm ; ou inférieure ou égale à 250 ppm ; ou de 150 à 200 ppm ; ou de 100 à 150 ppm ; ou de 50 à 100 ppm ; ou de 25 à 50 ppm ; ou de 10 à 25 ppm ; ou de 5 à 10 ppm ; ou inférieure ou égale à 5 ppm, et par exemple de 1 à 5 ppm ; ou bien
- 35 – comprennent un composé parmi ceux de la série des chlorobutènes, la teneur totale de tous ces composés étant inférieure ou égale à 0,5% ; ou inférieure ou égale à 1000ppm ; ou inférieure ou égale à 250 ppm ; ou de 150 à 200 ppm ; ou de 100 à 150 ppm ; ou de 50 à 100 ppm ; ou de 25 à 50 ppm ; ou de 10 à

25 ppm ; ou de 5 à 10 ppm ; ou inférieure ou égale à 5 ppm, et par exemple de 1 à 5 ppm ; ou bien

- 5
- comprennent au moins un composé parmi les chlorobutanes et les chlorobutènes, dans une teneur inférieure ou égale à 0,5% ; ou inférieure ou égale à 1000ppm ; ou inférieure ou égale à 250 ppm ; ou de 150 à 200 ppm ; ou de 100 à 150 ppm ; ou de 50 à 100 ppm ; ou de 25 à 50 ppm ; ou de 10 à 25 ppm ; ou de 5 à 10 ppm ; ou inférieure ou égale à 5 ppm, et par exemple de 1 à 5 ppm.

10

D'autres impuretés particulièrement indésirables en mélange dans le milieu réactionnel sont également des molécules contenant un hétéroatome d'oxygène tels que les acides, les esters, les aldéhydes ou les oxychlorures, notamment le phosgène. Ce composé est particulièrement connu pour sa toxicité. En présence de fluorure d'hydrogène, ces composés oxygénés sont susceptibles de se décomposer pour former de l'eau. L'eau est un élément dont la teneur doit être minimisée car elle peut accentuer des phénomènes de corrosion en milieu HF.

20

Ainsi, des compositions avantageuses selon l'invention :

- 25
- comprennent au moins un composé oxygéné, dans une teneur inférieure ou égale à 0,5% ; ou inférieure ou égale à 1000ppm ; ou inférieure ou égale à 250 ppm ; ou de 150 à 200 ppm ; ou de 100 à 150 ppm ; ou de 50 à 100 ppm ; ou de 25 à 50 ppm ; ou de 10 à 25 ppm ; ou de 5 à 10 ppm ; ou inférieure ou égale à 5 ppm, et par exemple de 1 à 5 ppm.

30 Préparation des compositions selon l'invention

Les compositions de l'invention peuvent efficacement être obtenues à partir du tétrachlorure de carbone, via le F-240fa, par:

- 35
- réaction du tétrachlorure de carbone avec du chlorure de vinyle pour produire du F-240fa ;
 - déshydrochloration du F-240fa pour obtenir le F-1230za.

De manière alternative, le procédé de préparation des compositions comprend les étapes suivantes :

- la réaction du tétrachlorure de carbone avec de l'éthylène pour produire du F-250fb ;
- 5 – réaction de chloration du F-250fb (1,1,1,3-tétrachloropropane) pour fabriquer majoritairement le F-240fa ;
- déshydrochloration du F-240fa pour obtenir le F-1230za.

10 Les compositions selon l'invention peuvent ensuite être obtenues en procédant à une ou plusieurs étapes de séparation du F-1230za vis-à-vis des autres composés mentionnés ci-dessus, et notamment vis-à-vis du F-240fa (qui est en général le sous-produit majoritaire de la déshydrochloration) et également des autres sous-produits de télomérisation/déshydrochloration comme le F-240db et/ou le F-1230xa.

15 Ces étapes de séparation peuvent de préférence être effectuées par absorption / lavage et distillation. Alternativement à la distillation ou en combinaison avec celle-ci, il est également possible de prévoir une séparation par distillation extractive, des séparations physico-chimiques sur tamis moléculaire, alumine ou charbon actif ou une séparation membranaire.

20 Une première séparation est généralement réalisée en utilisant une distillation standard (colonne à plateaux, colonne à garnissage) à pression atmosphérique ou sous pression réduite. La pression choisie est inférieure à 760 mmHg, préférentiellement inférieure à 450 mmHg et plus préférentiellement inférieure à 200 mmHg. De façon inhérente, la pression de
25 la colonne détermine les conditions de température pour un degré de séparation choisi. Le F-1230za peut être récupéré en opérant la distillation à une température inférieure à 180°C, préférentiellement inférieure à 160°C et plus préférentiellement inférieure à 130°C. Une simple colonne ou un train de distillation peut être utilisé. Dans des conditions choisies, la pureté du
30 F-1230za après distillation atteint au minimum 99,3 %.

Une seconde séparation peut être réalisée en utilisant une adsorption sur zéolite ou charbon actif.

35 Les zéolites ou charbons actifs utilisables dans le procédé de purification de F-1230za présentent avantageusement une taille moyenne de pores de 3,4 à 11 Å, de préférence de 3,4 à 10 Å et de manière encore plus avantageuse entre 4 et 9 Å.

Si la zéolite ou le charbon actif a une taille de pores moyenne supérieure à 11 Å, la quantité de F-1230za adsorbée augmente, alors que si

la taille moyenne des pores est inférieure à 3,4 Å, la capacité d'adsorption de la zéolite ou du charbon actif est réduite.

La zéolite a de préférence un rapport Si / Al de 2 ou moins. Si le rapport Si / Al de la zéolite est supérieur à deux, certaines impuretés sont susceptibles de ne pas être adsorbées sélectivement. La zéolite est de préférence au moins un élément choisi dans le groupe consistant en des tamis moléculaires 4A, un tamis moléculaire 5A, un tamis moléculaire 10X et des tamis moléculaires 13X.

La zéolite et le charbon actif sont de préférence utilisés individuellement en vue de la régénération de l'adsorbant, mais ceux-ci peuvent également être utilisés en mélange. Les proportions de zéolite et de charbon actif dans le mélange ne sont pas particulièrement importantes.

Pour traiter le F-1230za avec la zéolite et / ou le charbon actif en phase liquide, on peut utiliser un procédé discontinu (ou « batch ») ou un procédé continu. Industriellement, un procédé consistant à faire passer en continu le F-1230za sur un lit fixe est préférable. La vitesse spatiale horaire liquide (VSHL) peut être choisie de manière appropriée en fonction de la teneur en impuretés à éliminer et de la quantité de F-1230za à traiter. En général, la vitesse spatiale est de préférence de 1 à 50 h⁻¹. Industriellement le procédé de purification peut utiliser alternativement deux tours d'adsorption.

La température de traitement du F1230za est de 0°C à 120°C, de préférence de 20°C à 80°C. Si la température de traitement est supérieure à 120°C, le coût de l'équipement peut augmenter en raison du chauffage de l'appareil, tandis que si la température de traitement est inférieure à 0°C un équipement de refroidissement peut être nécessaire. La pression est de 0 à 3 MPa, de préférence de 0 à 1 MPa. Si la pression est supérieure à 3 MPa, la rentabilité peut diminuer en raison des exigences en matière de résistance à la pression de l'appareil.

Une technique de séparation membranaire peut également être mise en oeuvre en complément d'une adsorption sur charbon actif ou sur zéolite, ou bien en alternative à ces techniques. La séparation membranaire peut être mise en oeuvre en phase gaz selon un procédé continu opéré à faible pression, ou à pression réduite. La pression choisie est inférieure à 5 bar, préférentiellement inférieure à 2 bar et plus préférentiellement inférieure à la pression atmosphérique. Le choix de la membrane dépend des propriétés des impuretés à séparer du F-1230za (différence de solubilité, de diffusivité et de perméabilité). La séparation membranaire est réalisée à une

température dépendant de la pression choisie, inférieure à 250°C, préférentiellement inférieure à 230°C et plus préférentiellement inférieure à 180°C.

5 Selon un mode de réalisation préféré, plusieurs techniques de séparation sont associées telles qu'une distillation ou distillation extractive suivie par une séparation par adsorption sur tamis moléculaires. Les zéolites utilisables dans le procédé de purification de F-1230za présentent avantageusement une taille moyenne de pores de 3,4 à 11 Å, de préférence de 3,4 à 10 Å et de manière encore plus avantageuse entre 4 et 9 Å. L'étape
10 d'adsorption est mise en œuvre à une température comprise entre 0 et 120°C, de manière avantageuse entre 5 et 100°C et de manière préférée entre 10 et 80°C.

Lorsque le F-1230za contenant des impuretés est mis en contact avec la zéolite et / ou le charbon actif en phase liquide et / ou est purifié sur
15 membrane en phase gazeuse dans les conditions décrites ci-dessus, le F-1230za peut être obtenu avec une pureté supérieure à 99,9 %.

Fabrication du F-1233zdE

Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées pour la
20 fabrication de F-1233zdE, de F-1234zeE et/ou de F-245fa par une ou plusieurs étapes de fluoration, de préférence en une seule étape.

La fluoration est une fluoration non catalysée en phase liquide par du HF. En ajustant les conditions opératoires (température, pression), on peut favoriser la formation de F-1234ze et/ou de F-245fa pour augmenter leur
25 teneur dans le flux résultant. L'augmentation de la teneur en F-1234ze peut également être obtenue dans un autre mode de réalisation en recyclant le F-1233zd et le F-245fa vers le réacteur après séparation du F-1234ze. L'augmentation de la teneur en F-245fa peut également être obtenue dans un autre mode de réalisation en recyclant le F-1233zd et le F-1234ze vers le
30 réacteur après séparation du F-245fa.

La réaction de fluoration en phase liquide peut être effectuée :

- avec un ratio molaire HF/1,1,3,3-tétrachloropropène de préférence compris entre 5 et 15, de préférence entre 6 et 15, encore plus préférentiellement entre 8 et 15, avantageusement compris entre 9 et 14 et
35 préférentiellement entre 9 et 12. Le ratio molaire HF/1,1,3,3-tétrachloropropène inclut la partie d'HF recyclée et est de préférence mesuré à l'entrée du réacteur.

- à une température de réaction de préférence comprise entre 80 et 120, et avantageusement comprise entre 90 et 110°C.

- à une pression comprise entre 5 et 20 bars, préférentiellement entre 5 et 15 bars, encore plus préférentiellement entre 7 et 15 bars et
5 avantageusement comprise entre 7 et 12 bars.

La réaction de fluoration est de préférence mise en œuvre dans un réacteur non agité.

Le réacteur est de préférence un réacteur métallique. Le métal du réacteur pourra être de l'acier ou de l'acier inoxydable. Toutefois, d'autres
10 matériaux comme un acier inoxydable superausténitique ou un alliage à base nickel passivable pourront être utilisés. L'absence de catalyseur pour la réaction est un avantage qui permet d'éviter des phénomènes de corrosion connus de l'homme de l'art lorsqu'un catalyseur de fluoration est utilisé dans ce type de réacteur.

15 Une conduite de prélèvement permet de purger une quantité de produits indésirables de haut poids moléculaire qui auraient pu se former au cours de la réaction de fluoration. Ce flux contient également de l'HF et des composés organiques valorisables qui sont séparés par un traitement spécifique avant d'être retournés au réacteur, utilisant, par exemple, la
20 décantation ou la distillation azéotropique, et de préférence une combinaison des deux.

Le procédé de fluoration selon la présente invention, de la composition ainsi séparée, peut être mis en œuvre en continu, discontinu ou batch. Dans un mode de réalisation préféré, le procédé est opéré en continu.

25 Le flux de produits issu de la fluoration peut subir des traitements appropriés (distillation, lavage, etc.) afin de récupérer le F-1233zdE sous forme purifiée et le séparer des autres composés présents (HCl, HF non réagi, isomère *cis*-1233zd, autres composés organiques). Un ou plusieurs flux peuvent faire l'objet d'un recyclage.

30 Ainsi l'invention porte, dans un mode de réalisation préféré, sur un procédé de fabrication effectué par fluoration, en phase liquide et en l'absence de catalyseur, du F-1233zd, et/ou du F-1234ze et/ou du F-245fa, comprenant les étapes :

35 - d'introduire dans un réacteur de fluoration un flux comprenant la composition de 1,1,3,3-tétrachloropropène (F-1230za), ou un mélange de 1,1,3,3-tétrachloropropène et de 1,3,3,3-tétrachloropropène (F-1230zd), selon l'invention.

Le procédé est notamment utile pour préparer du trans-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (F-1233zdE) ou du trans-1,3,3,3-tétrafluoropropène (F-1234zeE).

- 5 Enfin, l'invention porte plus généralement sur l'utilisation des compositions selon l'invention pour fabriquer du F-1233zdE de haute pureté de l'ordre de 99,9%, et comprenant une teneur d'impuretés particulières réduite.

10 Une impureté particulière consiste en l'isomère 1233xf (2-chloro-3,3,3-trifluoropropène) pouvant être issu des composés chlorés 240db ou 1230xa. Le point d'ébullition de cet isomère est relativement proche de notre composé final et pourrait entraîner des problèmes de séparation.

15 D'autres impuretés dont le point d'ébullition est également proche du composé F-1233zd et contenant quatre carbones peuvent provenir de la fluoration de chlorobutènes et/ou chlorobutanes et s'avérer gênantes dans le procédé car difficiles à séparer. Ces impuretés sont choisies parmi la liste suivante :

- le 1,1,1-trifluorobutane ou F-383mff ou $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
 20 le 1,1,1,4,4-pentafluorobutane ou F-365mff ou $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHF}_2$
 le 2,2,3,3-tétrafluorobutane ou F-374scc ou $\text{CH}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_3$
 le 1,1,1,2,2,4,4,4-octofluorobutane ou F-338mcf ou $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$
 le 1,1,1,2,2,3,3-heptafluorobutane ou F-347mcc ou $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_3$
 le 1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluorobutane ou F-329mcc ou $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CHF}_2$

25 D'autres impuretés dont le point d'ébullition est également proche du composé F-1233zd et contenant trois carbones peuvent provenir de la fluoration de chloropropènes et/ou chloropropanes et s'avérer gênantes dans le procédé car difficiles à séparer. Ces impuretés sont choisies parmi la liste

- 30 suivante :
- le 1,2-difluoropropane ou F-272ea ou $\text{CH}_2\text{F-CHF-CH}_3$
 le 1,1,2-trifluoropropane ou F-263eb ou $\text{CHF}_2\text{-CHF-CH}_3$
 le 1,2,2,3-tétrafluoropropane ou F-254ca ou $\text{CH}_2\text{F-CF}_2\text{-CH}_2\text{F}$

35

EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Une première étape consiste à préparer la matière première. Le 1,1,3,3-tétrachloropropène est obtenu par déshydrochloration du 1,1,1,3,3-pentachloropropane en présence de chlorure ferrique anhydre.

5 Exemple 1 : préparation du F-1230za par déshydrochloration du F-240fa

Dans un réacteur en verre équipé d'une double enveloppe et d'un reflux, on introduit 1626,5g de 1,1,1,3,3-pentachloropropane, de pureté de 99,6%. Le ciel du réacteur est balayé par un débit d'azote de 4l/h pour inerte
10 l'atmosphère. On introduit ensuite 17g de chlorure ferrique anhydre avant de mettre en route l'agitation à 800 tours/min. Le reflux est alimenté par un fluide maintenu à 20°C. La sortie gaz du condenseur est reliée à un barboteur à eau qui permet de piéger l'HCl qui se dégage au cours de la réaction de déshydrochloration. Le mélange est ensuite chauffé à 80°C
15 pendant 5 heures. 1338,1g de solution résultante sont vidangés du ballon. Le mélange obtenu est filtré pour éliminer le chlorure ferrique en suspension, purifié à l'aide de charbon actif puis analysé en chromatographie phase gazeuse.

Composé (% poids)	Avant réaction	Après réaction
1230za	0,046	92,25
250fb	0,029	0,024
240fa	99,61	3,10
C ₂ Cl ₆	0,059	0,066
240db	0,157	0,187
chlorobutènes+chlorobutanes	0,083	0,127
chloropropènes +chloropropanes	0,003	0,134

20 Tableau 1- déshydrochloration du 240fa : composition du mélange

Les chlorobutènes et chlorobutanes n'ont pu être identifiés que par leur formule brute comme C₄H₆Cl₂, C₄H₇Cl₃, C₄H₂Cl₄ ou C₄H₆Cl₄. Les chloropropènes et chloropropanes sont le 1230xa et d'autres composés
25 identifiés par leur formule brute comme C₃H₃Cl₃, ou C₃H₂Cl₄ qui sont différents du 250fb, 240fa ou du 240db.

Le complément des compositions ci-dessus est constitué de produits non identifiés.

Exemple 2 : distillation du 1230za

Le 1230za de faible pureté est ensuite soumis à une distillation classique de laboratoire impliquant une colonne de type Oldershaw de 10 plateaux, un réfrigérant, une pompe à vide, un ballon et des ballons de réception. La distillation est réalisée sous un vide de 25 mbar, le produit 1230za a alors un point d'ébullition de 53°C. Le résultat de la distillation est illustré dans le tableau 2.

Composé (% poids)	Avant distillation	Après distillation
1230za	92,25	99,30
250fb	0,024	0,021
240fa	3,10	0,179
C ₂ Cl ₆	0,066	0,012
240db	0,187	0,001
chlorobutènes+chlorobutanes	0,127	0,133
chloropropènes +chloropropanes	0,134	0,245

10 Tableau 2- distillation du 1230za : composition du mélange

Exemple 3 : fluoration batch du 1230za

Les essais réalisés sont des essais batch à pression régulée. Dans l'autoclave en inox de 1 litre, équipé d'un condenseur, d'un indicateur de pression, d'une sonde thermométrique et d'un disque d'éclatement, sont introduits successivement 100g de F-1230za à 99,6% de pureté et 115g de HF, soit un ratio molaire de 10,3. Une circulation de refroidissement est établie dans le condenseur, le réacteur est chauffé à environ et la pression augmente graduellement pour atteindre 10 bars (pression de consigne), la température mesurée est alors de 85°C dans le réacteur. A cette pression, l'ouverture de la vanne de régulation permet d'éliminer les composés légers. Les produits organiques sont lavés puis piégés. Après 24h, le système est ramené à température ambiante. Le reste des composés organiques et des hydracides est éliminé du réacteur par un dégazage, puis un balayage d'hélium. Il en résulte 138g d'hydracides, 61g de composés organiques piégés et 1,5g de composés lourds noirs au fond du réacteur. La répartition en % poids des composés organiques est la suivante : 94,9% de E-1233zd, 3,3% de Z-1233zd, 0,8% de 245fa, 0,3% de E-1234ze, ainsi que des

composés intermédiaires tels que le 1232zd (le 1,3-dichloro-3,3-difluoroprop-1-ène) ou le 1232za (le 1,1-dichloro-3,3-difluoroprop-1-ène).

Aucune trace de 1230za n'a été trouvée illustrant ainsi une conversion complète du réactif. La conversion est très élevée et le rendement final en produit désiré E-1233zd proche de 95%.

Exemple comparatif 4 : fluoration batch en phase liquide du 240fa

On réalise un essai selon l'exemple 3 en introduisant 550g de F-240fa et 580g de HF, soit un ratio molaire de 11. Il en résulte 570g d'hydracides, 545g de composés organiques et 6,1g de composés lourds. La répartition en % poids des composés organiques est la suivante : 75,7% de F-240fa, 12,6% de F-241fa, 7,1% de E-1233zd, 0,2% de Z-1233zd, 3,9% de 245fa et 0,07% de composés intermédiaires (1232, 242).

Le taux de conversion du F-240fa en phase liquide non catalysée est donc très faible et le rendement en produit souhaité E-1233zd très faible.

Exemple comparatif 5 : fluoration batch en phase liquide d'un mélange 240db/240aa

La procédure de l'exemple 3 est reproduite. Le composé organique est un mélange 240db/240aa (88,5% /11,5%). 108g de mélange organique et 101g d'HF sont introduits successivement dans l'autoclave, soit un ratio molaire de 10,3. Il en résulte 96g d'hydracides, 90g de composés organiques et 2,2g de composés lourds. La répartition en % poids des composés organiques est la suivante : 86,2% de F-240db, 11,9% de F-240aa, 1,3% d'un isomère 241.

Le taux de conversion du F-240db et du F-240aa en phase liquide non catalysée est donc très faible et le rendement en produit souhaité E-1233zd inexistant.

Exemple comparatif 6 : fluoration batch en phase liquide du 1230xa

La procédure de l'exemple 3 est reproduite. Le composé organique est le 1230xa. 90g de 1230xa et 80g d'HF sont introduits successivement dans l'autoclave, soit un ratio molaire de 8. Il en résulte 90,5g d'hydracides, 66,3g de composés organiques. La répartition en % poids des composés organiques est la suivante : 1,2% de 1230xa, 8,7% d'un isomère 1232 et 90% de composés lourds non identifiés.

Le taux de conversion du 1230xa en phase liquide non catalysée est élevé mais ne conduit pas au produit désiré, le E-1233zd. Il se convertit rapidement en composés lourds, difficile à identifier.

- 5 Les exemples 3 à 6 montrent les résultats obtenus pour la réaction de fluoration non catalysée pour les réactifs suivants : 1230za, 240fa, 240db, 240aa et 1230xa. A l'exception du 1230za, tous les autres rendements en E-1233zd sont très faibles.

REVENDEICATIONS

- 5 1. Composition comprenant une teneur supérieure à 99,9% en poids de 1,1,3,3-tétrachloropropène (F-1230za), ou d'un mélange de 1,1,3,3-tétrachloropropène et de 1,3,3,3-tétrachloropropène (F-1230zd), et au moins un composé supplémentaire choisi parmi une liste de composés consistant en les pentachloropropanes, les tétrachloropropènes autres que le F-1230za et le F-1230zd, les chlorobutènes, les chlorobutanes et les composés oxygénés choisis parmi les acides, les esters, les aldéhydes et les oxychlorures, ledit composé et/ou la totalité desdits composés étant présent(s) dans la composition en une teneur inférieure à 0,1%.
- 10
- 15 2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle ledit composé supplémentaire représente une teneur inférieure ou égale à 500 ppm ; ou inférieure ou égale à 450 ppm ; ou inférieure ou égale à 400 ppm ; ou inférieure ou égale à 350 ppm ; ou inférieure ou égale à 300 ppm ; ou inférieure ou égale à 250 ppm ; ou inférieure ou égale à 200 ppm ;
- 20 ou inférieure ou égale à 150 ppm ; ou inférieure ou égale à 100 ppm ; ou inférieure ou égale à 75 ppm ; ou inférieure ou égale à 50 ppm ; ou inférieure ou égale à 25 ppm ; ou inférieure ou égale à 10 ppm ; ou inférieure ou égale à 5 ppm, dans la composition.
- 25 3. Composition selon la revendication 2, dans laquelle ledit composé supplémentaire est ou sont choisis parmi le 1,1,1,3,3-pentachloropropane (F-240fa), le 1,1,1,2,3-pentachloropropane (F-240db) et le 1,1,2,3-tétrachloropropène (F-1230xa).
- 30 4. Procédé de fabrication de la composition selon l'une quelconque les revendications 1 à 3 comprenant les étapes suivantes :
- la réaction d'un tétrachlorure de carbone avec du chlorure de vinyle pour produire du 1,1,1,3,3-pentachloropropane (F-240fa) ;
 - 35 – la déshydrochloration du F-240fa pour obtenir le 1,1,3,3-tétrachloropropène (F-1230za)
 - une ou plusieurs étapes de séparation du F-1230za.

5. Procédé de fabrication de la composition selon l'une quelconque les revendications 1 à 3 comprenant les étapes suivantes :
- 5 – la réaction du tétrachlorure de carbone avec de l'éthylène pour produire du 1,1,1,3-tétrachloropropane (F-250fb) ;
 - la chloration du F-250fb pour fabriquer le 1,1,1,3,3-pentachloropropane (F-240fa) ;
 - la déshydrochloration du F-240fa pour obtenir le 1,1,3,3-tétrachloropropène (F-1230za)
 - 10 – une ou plusieurs étapes de séparation du F-1230za.
6. Procédé selon la revendication 4 ou 5 dans lequel la séparation est effectuée par distillation ou extraction, et/ou par séparation physico-chimique sur tamis moléculaire, alumine ou charbon actif, et/ou par
- 15 séparation membranaire, éventuellement en phase gazeuse.
7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel une première étape de séparation est effectuée par une ou plusieurs distillation(s) et une deuxième étape de séparation est effectuée par adsorption sur tamis
- 20 moléculaire, sur charbon actif, ou sur un mélange de ceux-ci.
8. Procédé selon la revendication 6 ou 7 dans lequel l'étape de séparation est effectuée par adsorption sur zéolite, de type tamis moléculaire 4A, 5A, 10X ou 13X, et éventuellement suivie d'une
- 25 séparation membranaire en phase gazeuse.
9. Procédé selon la revendication l'une quelconque les revendications 6, 7 ou 8 dans lequel l'étape de séparation par adsorption est mise en œuvre à température comprise entre 0 et 120°C, de préférence entre
- 30 20 et 80°C.
10. Utilisation de la composition selon l'une quelconque les revendications 1 à 5 dans la fabrication du 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (F-1233zd), du 1,3,3,3-tétrafluoropropène (F-1234ze) ou du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (F-245fa).
- 35
11. Procédé de fabrication du 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (F-1233zd), et/ou du 1,3,3,3-tétrafluoropropène (F-1234ze) et/ou du 1,1,1,3,3-

pentafluoropropane (F-245fa), par fluoration effectuée en phase liquide et en l'absence de catalyseur, comprenant l'étapes :

- d'introduire dans un réacteur de fluoration un flux comprenant la composition selon l'une quelconque les revendications 1 à 3.

5

12. Procédé selon la revendication 11 pour former du *trans*-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (F-1233zdE) ou du *trans*-1,3,3,3-tétrafluoropropène (F-1234zeE).

10

13. Procédé selon la revendication 11 ou 12 suivi par une ou plusieurs étapes de séparation du 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (F-1233zd), et/ou du 1,3,3,3-tétrafluoropropène (F-1234ze) et/ou du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (F-245fa), du flux de produits.

15

20

25

30

35

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

WO 2010/059496 A1 (ARKEMA INC [US]; ELSHEIKH MAHER Y [US]; BONNET PHILIPPE [US]; WISMER J) 27 mai 2010 (2010-05-27)

US 5 705 779 A (DEMMIN TIMOTHY RECH [US] ET AL) 6 janvier 1998 (1998-01-06)

US 2012/190902 A1 (NYBERG JANICE M [US]) 26 juillet 2012 (2012-07-26)

WO 2015/175791 A1 (OCCIDENTAL CHEM CO [US]) 19 novembre 2015 (2015-11-19)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT