(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** **3 078 700**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **18 51954**

(51) Int Cl[8] : ***C 07 C 21/18*** *(2018.01), C 07 C 17/20*

(12) BREVET D'INVENTION B1

(54) PROCEDE DE PRODUCTION DU 2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENE.

(22) **Date de dépôt :** 07.03.18.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 13.09.19 Bulletin 19/37.

(45) **Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention :** 10.07.20 Bulletin 20/28.

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

Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

◯ **Demande(s) d'extension :**

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

(72) **Inventeur(s) :** WENDLINGER LAURENT, DEURBERT DOMINIQUE et PIGAMO ANNE.

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

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

FR 3 078 700 - B1

Procédé de production du 2,3,3,3-tétrafluoropropène

Domaine technique de l'invention

La présente invention concerne la production d'hydrofluorooléfines. Plus particulièrement, la présente invention concerne la production de 2,3,3,3-tétrafluoropropène.

Arrière-plan technologique de l'invention

Les hydrocarbures halogénés, en particulier les hydrocarbures fluorés comme les hydrofluorooléfines, sont des composés qui ont une structure utile comme matériaux fonctionnels, solvants, réfrigérants, agents de gonflage et monomères pour polymères fonctionnels ou matériaux de départ pour de tels monomères. Des hydrofluorooléfines comme le 2,3,3,3-tétrafluoropropène (HFO-1234yf) attirent l'attention parce qu'elles offrent un comportement prometteur comme réfrigérants à faible potentiel de réchauffement global.

Les procédés de production de fluorooléfines sont habituellement effectués en présence d'une substance de départ telle qu'un alcane contenant du chlore ou un alcène contenant du chlore, et en présence d'un agent fluorant tel que le fluorure d'hydrogène. Ces procédés peuvent être effectués en phase gazeuse ou en phase liquide, en absence ou non de catalyseur.

On connaît par exemple par US 2009/0240090, un procédé en phase gazeuse de préparation du 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène (HCFO-1233xf) à partir du 1,1,1,2,3-pentachloropropane (HCC-240db). Le HCFO-1233xf ainsi produit est converti en 2-chloro-1,1,1,2-tétrafluoropropane (HCFC-244bb) en phase liquide puis ce dernier est converti en 2,3,3,3-tétrafluoropropène.

On connaît également par WO 2011/077192, un procédé de préparation 2,3,3,3-tétrafluoropropène comprenant notamment une étape de mise en contact du 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène avec HF en phase gazeuse en présence d'un catalyseur de fluoration.

Il y a toujours un besoin pour des procédés de production du 2,3,3,3-tétrafluoropropène plus performant.

Résumé de l'invention

La présente invention concerne un procédé pour la production de 2,3,3,3-tétrafluoropropène comprenant les étapes :

i) dans un premier réacteur, mise en contact d'un courant **A** comprenant 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène avec de l'acide fluorhydrique en phase gazeuse en présence d'un catalyseur pour produire un courant **B** comprenant 2,3,3,3-tétrafluoropropène, HCl, HF et 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène n'ayant pas réagi ; et

ii) dans un second réacteur, mise en contact en phase gazeuse en présence ou non d'un catalyseur d'acide fluorhydrique avec un courant comprenant au moins un composé chloré sélectionné parmi le groupe consistant en 1,1,1,2,3-pentachloropropane, 2,3-dichloro-1,1,1-trifluoropropane, 2,3,3,3-tétrachloropropène et 1,1,2,3-tétrachloropropène pour produire un courant **C** comprenant 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène,

caractérisé en ce que le courant **B** obtenu à l'étape i) alimente ledit second réacteur utilisé pour l'étape ii) ; et en ce que la conductivité électrique dudit courant **A** fourni à l'étape i) est inférieure à 15 mS/cm.

Le présent procédé permet d'optimiser et d'améliorer la production de 2,3,3,3-tétrafluoropropène. Une valeur de conductivité électrique inférieure à 15 mS/cm du courant **A** avant la mise en œuvre de l'étape de fluoration ou de déhydrohalogénation permet de garantir une efficacité optimale de la réaction en terme de conversion et de sélectivité. Si un catalyseur est présent, une telle valeur permet de garantir également une efficacité optimale du catalyseur.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape i) est mise en œuvre en présence d'un catalyseur, de préférence un catalyseur à base de chrome, en particulier ledit catalyseur comprend un oxyfluorure de chrome ou un oxyde de chrome ou un fluorure de chrome ou un mélange de ceux-ci ; et l'étape ii) est mise en œuvre en présence ou en l'absence d'un catalyseur, avantageusement l'étape ii) est mise en œuvre en présence d'un catalyseur, de préférence un catalyseur à base de chrome, en particulier ledit catalyseur comprend un oxyfluorure de chrome ou un oxyde de chrome ou un fluorure de chrome ou un mélange de ceux-ci.

Selon un mode de réalisation préféré, le catalyseur est à base de chrome et comprend également un co-catalyseur sélectionné parmi le groupe consistant en Ni, Zn, Co, Mn ou Mg, de préférence la teneur en co-catalyseur est comprise entre 0,01% et 10% sur base du poids total du catalyseur.

Selon un mode de réalisation préféré, le courant **C** comprend également 2,3,3,3-tétrafluoropropène, HF, HCl et 1,1,1,2,2-pentafluoropropane.

Selon un mode de réalisation préféré, le courant **C** est purifié, de préférence par distillation, pour former un courant **C1** comprenant 2,3,3,3-tétrafluoropropène, HCl et 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, et un courant **C2** comprenant HF et 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit courant **C2** est recyclé à l'étape i).

Selon un mode de réalisation préféré, ledit courant **C2** recyclé à l'étape i) a une conductivité électrique inférieure à 15 mS/cm.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit courant **B** et ledit au moins un composé chloré sont mis en contact préalablement à l'entrée de ceux-ci dans ledit second réacteur.

Selon un mode de réalisation préféré, la pression à l'entrée dudit premier réacteur de l'étape i) est supérieure à la pression à l'entrée dudit second réacteur de l'étape ii), de préférence la différence de pression entre la pression à l'entrée dudit premier réacteur et la pression à l'entrée dudit second réacteur est de 100 mbar à 3,5 bar, avantageusement de 150 mbar à 3,0 bar, de préférence de 300 mbar à 2,5 bar, plus préférentiellement de 400 mbar à 2,0 bar, en particulier de 750 mbar à 1,75 bar, plus particulièrement de 1 à 1,5 bar.

Selon un mode de réalisation préféré, la température à laquelle l'étape i) est mise en œuvre est différente de celle à laquelle l'étape ii) est mise en œuvre ; et l'écart entre la température à laquelle l'étape i) est mise en œuvre et la température à laquelle l'étape ii) est mise en œuvre est supérieur à 0,2°C, avantageusement supérieur à 0,5°C, de préférence supérieur à 1°C, plus préférentiellement supérieur à 5°C, en particulier supérieur à 10°C ; et inférieur à 60°C, avantageusement inférieur à 55°C, de préférence inférieur à 50°C, plus préférentiellement inférieur à 45°C, en particulier inférieur à 40°C, plus particulièrement inférieur à 35°C, de manière privilégiée inférieur à 30°C, de manière préférentiellement privilégiée inférieur à 25°C, de manière particulièrement privilégiée inférieur à 20°C.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape i) est mise en œuvre à une température inférieure à la température à laquelle l'étape ii) est mise en œuvre ; et l'écart entre la température à laquelle l'étape i) est mise en œuvre et la température à laquelle l'étape ii) est mise en œuvre est supérieure à 0,2°C, avantageusement supérieure à 0,5°C, de préférence supérieure à 1°C, plus préférentiellement supérieure à 5°C, en particulier supérieure à 10°C ; et inférieur à 60°C, avantageusement inférieur à 55°C, de préférence inférieur à 50°C, plus préférentiellement inférieur à 45°C, en particulier inférieur à 40°C, plus particulièrement inférieur à 35°C, de manière privilégiée inférieur à 30°C, de manière préférentiellement privilégiée inférieur à 25°C, de manière particulièrement privilégiée inférieur à 20°C.

Selon un mode de réalisation préféré, le courant **C** est refroidi à une température inférieure à 100°C, puis distillé pour former un courant **C1** comprenant 2,3,3,3-tétrafluoropropène, HCl et 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, et un courant **C2** comprenant HF et 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène ; la température en tête de colonne de distillation est de -35°C à 10°C et la distillation est mise en œuvre à une pression est de 2 à 6 bara ; ledit second courant obtenu en pied de colonne de distillation est recyclé à l'étape i).

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape i) et/ou l'étape ii) sont réalisées en présence d'acide fluorhydrique ayant une conductivité électrique inférieure à 10 mS/cm.

Description détaillée de la présente invention

La présente invention concerne un procédé pour la production de 2,3,3,3-tétrafluoropropène comprenant les étapes :

i) dans un premier réacteur, mise en contact d'un courant **A** comprenant 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène avec de l'acide fluorhydrique en phase gazeuse en présence d'un catalyseur pour produire un courant **B** comprenant 2,3,3,3-tétrafluoropropène, HCl, HF et 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène n'ayant pas réagi ; et

ii) dans un second réacteur, mise en contact en phase gazeuse en présence ou non d'un catalyseur d'acide fluorhydrique avec un courant comprenant au moins un composé chloré sélectionné parmi le groupe consistant en 1,1,1,2,3-pentachloropropane, 2,3-dichloro-1,1,1-trifluoropropane, 2,3,3,3-tétrachloropropène et 1,1,2,3-tétrachloropropène pour produire un courant **C** comprenant 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène.

De préférence, le courant **B** obtenu à l'étape i) alimente ledit second réacteur utilisé pour l'étape ii).

Selon un mode de réalisation préféré, la conductivité électrique dudit courant **A** fourni à l'étape i) est inférieure à 15 mS/cm. Avantageusement, la conductivité électrique dudit courant **A** fourni à l'étape i) est inférieure 14 mS/cm, de préférence inférieure à 13 mS/cm, plus préférentiellement inférieure à 12 mS/cm, en particulier inférieure à 11 mS/cm, plus particulièrement inférieure à 10 mS/cm, de manière privilégiée inférieure à 9 mS/cm, de manière avantageusement privilégiée inférieure à 8 mS/cm, de manière préférentiellement privilégiée inférieure à 7 mS/cm, de manière plus préférentiellement privilégiée inférieure à 6 mS/cm, de manière particulièrement privilégiée inférieure à 5 mS/cm. La conductivité électrique est mesurée à l'aide d'une cellule de mesure de conductivité inductive et selon la pratique

connue de l'homme du métier. De préférence, la cellule de mesure est revêtue d'un matériau résistant à un milieu corrosif, en particulier résistant à l'acide fluorhydrique.

La conductivité électrique dudit courant **A** est mesurée préalablement à l'étape i). De préférence, la conductivité électrique dudit courant **A** est mesurée lorsque celui-ci est sous forme liquide. Ledit procédé selon la présente invention peut donc comprendre une étape de chauffage et vaporisation dudit courant **A** préalable à la mise en œuvre de l'étape i) pour fournir ledit courant **A** sous forme gazeuse. De préférence, ledit courant **A** mis en œuvre à l'étape i) est sous forme gazeuse lors de sa mise en contact avec HF.

De préférence, l'étape i) est mise en œuvre en présence d'un catalyseur. De préférence, l'étape ii) est mise en œuvre en présence ou en l'absence d'un catalyseur, en particulier l'étape ii) est mise en œuvre en présence d'un catalyseur. De préférence, le catalyseur est à base de chrome. De préférence, le catalyseur à base de chrome peut être un oxyde de chrome (par exemple CrO_2, CrO_3 ou Cr_2O_3), un oxyfluorure de chrome ou un fluorure de chrome (par exemple CrF_3) ou un mélange de ceux-ci. L'oxyfluorure de chrome peut contenir une teneur en fluor comprise entre 1 et 60% en poids sur base du poids total de l'oxyfluorure de chrome, avantageusement entre 5 et 55% en poids, de préférence entre 10 et 52% en poids, plus préférentiellement entre 15 et 52% en poids, en particulier entre 20 et 50% en poids, plus particulièrement entre 25 et 45% en poids, de manière privilégiée entre 30 et 45% en poids, de manière plus privilégiée de 35 à 45% en poids de fluor sur base du poids total de l'oxyfluorure de chrome. Le catalyseur peut également comprendre un co-catalyseur choisi parmi le groupe consistant en Ni, Co, Zn, Mg, Mn, Fe, Zn, Ti, V, Zr, Mo, Ge, Sn, Pb, Sb ; de préférence Ni, Co, Zn, Mg, Mn ; en particulier Ni, Co, Zn. La teneur en poids du co-catalyseur est comprise entre 1 et 10% en poids sur base du poids total du catalyseur. Le catalyseur peut être supporté ou non. Un support tel que l'alumine, de l'alumine activée, les halogénures d'aluminium (AlF_3 par exemple), les oxyhalogénures d'aluminium, du charbon actif, fluorure de magnésium ou du graphite peut être utilisé.

De préférence, le catalyseur peut avoir une surface spécifique entre 1 et 100 m^2/g, de préférence entre 5 et 80 m^2/g, plus préférentiellement entre 5 et 70 m^2/g, idéalement entre 5 et 50 m^2/g, en particulier entre 10 et 50 m^2/g, plus particulièrement entre 15 et 45 m^2/g.

Selon un mode de réalisation préféré, la conductivité électrique dudit courant comprenant au moins un composé chloré sélectionné parmi le groupe consistant en 1,1,1,2,3-pentachloropropane, 2,3-dichloro-1,1,1-trifluoropropane, 2,3,3,3-tétrachloropropène et 1,1,2,3-tétrachloropropène est inférieure à 15 mS/cm. Avantageusement, la conductivité

électrique dudit courant comprenant au moins un composé chloré sélectionné parmi le groupe consistant en 1,1,1,2,3-pentachloropropane, 2,3-dichloro-1,1,1-trifluoropropane, 2,3,3,3-tétrachloropropène et 1,1,2,3-tétrachloropropène est inférieure 14 mS/cm, de préférence inférieure à 13 mS/cm, plus préférentiellement inférieure à 12 mS/cm, en particulier inférieure à 11 mS/cm, plus particulièrement inférieure à 10 mS/cm, de manière privilégiée inférieure à 9 mS/cm, de manière avantageusement privilégiée inférieure à 8 mS/cm, de manière préférentiellement privilégiée inférieure à 7 mS/cm, de manière plus préférentiellement privilégiée inférieure à 6 mS/cm, de manière particulièrement privilégiée inférieure à 5 mS/cm.

Selon un mode de réalisation particulier, l'acide fluorhydrique utilisé à l'étape ii) est issu du courant **B** de l'étape i). De l'acide fluorhydrique peut également être ajouté au courant **B** avant, ou simultanément à, sa mise en contact avec ledit courant comprenant au moins un composé chloré tel que défini dans la présente invention.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit courant **B**, auquel de l'acide fluorhydrique est optionnellement additionné, et ledit au moins un composé chloré sont mis en contact préalablement à l'entrée de ceux-ci dans ledit second réacteur. De préférence, ledit au moins un composé chloré est à l'état liquide. Celui-ci est vaporisé par mélange avec ledit courant **B**, auquel de l'acide fluorhydrique est optionnellement additionné. Le mélange résultant est alors sous forme gazeuse. En particulier, le mélange entre ledit courant **B**, auquel de l'acide fluorhydrique est optionnellement additionné, et ledit au moins un composé chloré est effectué dans un mélangeur statique. De préférence, ledit au moins un composé chloré est introduit dans le mélangeur statique via une ou plusieurs buses de pulvérisation. Ledit au moins un composé chloré est ainsi pulvérisé sous forme de gouttelettes avant d'être vaporisé par mélange avec ledit courant **B**, auquel de l'acide fluorhydrique est optionnellement additionné ; formant ainsi un mélange sous forme gazeuse. La pulvérisation dudit au moins un composé chloré sous forme de fines gouttelettes permet d'assurer une vaporisation plus efficace de celui-ci. Par exemple, le diamètre moyen des gouttelettes ainsi produites peut être inférieur à 500 µm.

Selon un mode de réalisation préféré, la pression à l'entrée dudit premier réacteur est la pression atmosphérique ou une pression supérieure à celle-ci, avantageusement la pression à l'entrée dudit premier réacteur est supérieure à 1,5 bara, de préférence supérieure à 2,0 bara, en particulier supérieure à 2,5 bara, plus particulièrement supérieure à 3,0 bara. De préférence, l'étape i) est mise en œuvre à une pression à l'entrée dudit premier réacteur comprise entre la pression atmosphérique et 20 bara, de préférence entre 2 et 18 bara, plus préférentiellement entre 3 et 15 bara.

De préférence, l'étape i) du présent procédé est mise en œuvre avec un temps de contact entre 1 et 100 s, de préférence entre 2 et 75 s, en particulier entre 3 et 50 s. De préférence, le rapport molaire HF/1233xf peut varier entre 1:1 et 150:1, de préférence entre 2:1 et 125:1, plus préférentiellement entre 3:1 et 100:1. On peut ajouter un oxydant, comme l'oxygène ou le chlore, en cours de l'étape i). Le rapport molaire de l'oxydant sur le composé hydrocarbure peut être entre 0,005 et 2, de préférence entre 0,01 et 1,5. L'oxydant peut être de l'oxygène pur, de l'air ou un mélange d'oxygène et d'azote.

Selon un mode de réalisation préféré, la pression à l'entrée dudit premier réacteur de l'étape i) est supérieure à la pression à l'entrée dudit second réacteur de l'étape ii), de préférence la différence de pression entre la pression à l'entrée dudit premier réacteur et la pression à l'entrée dudit second réacteur est de 100 mbar à 3,5 bar, avantageusement de 150 mbar à 3,0 bar, de préférence de 300 mbar à 2,5 bar, plus préférentiellement de 400 mbar à 2,0 bar, en particulier de 750 mbar à 1,75 bar, plus particulièrement de 1 à 1,5 bar.

Comme mentionné ci-dessus, la pression à l'entrée dudit second réacteur est inférieure à celle à l'entrée dudit premier réacteur. Ainsi, la pression à l'entrée dudit second réacteur peut être inférieure à la pression atmosphérique. La pression à l'entrée dudit second réacteur peut être supérieure à 1,5 bara tout en étant inférieure à celle à l'entrée dudit premier réacteur, de préférence supérieure à 2,0 bara tout en étant inférieure à celle à l'entrée dudit premier réacteur, en particulier supérieure à 2,5 bara tout en étant inférieure à celle à l'entrée dudit premier réacteur, plus particulièrement supérieure à 3,0 bara tout en étant inférieure à celle à l'entrée dudit premier réacteur. De préférence, l'étape ii) est mise en œuvre à une pression comprise entre la pression atmosphérique et 20 bara tout en étant inférieure à celle à l'entrée dudit premier réacteur, de préférence entre 2 et 18 bara tout en étant inférieure à celle à l'entrée dudit premier réacteur, plus préférentiellement entre 3 et 15 bara tout en étant inférieure à celle à l'entrée dudit premier réacteur.

De préférence, l'étape ii) du présent procédé est mise en œuvre avec un temps de contact entre 1 et 100 s, de préférence entre 2 et 75 s, en particulier entre 3 et 50 s. De préférence, le rapport molaire HF/composé chloré peut varier entre 1:1 et 150:1, de préférence entre 2:1 et 125:1, plus préférentiellement entre 3:1 et 100:1. On peut ajouter un oxydant, comme l'oxygène ou le chlore, en cours de l'étape ii). Le rapport molaire de l'oxydant sur le composé hydrocarbure peut être entre 0,005 et 2, de préférence entre 0,01 et 1,5. L'oxydant peut être de l'oxygène pur, de l'air ou un mélange d'oxygène et d'azote.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape i) est mise en œuvre à une température comprise entre 310°C et 420°C, avantageusement entre 310°C et 400°C, de préférence entre 310°C et 375°C, plus préférentiellement entre 310°C et 360°C, en particulier entre 330°C et 360°C.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape ii) est mise en œuvre à une température comprise entre 320°C et 440°C, avantageusement entre 320°C et 420°C, de préférence entre 330°C et 400°C, plus préférentiellement entre 330°C et 390°C, en particulier entre 340°C et 380°C.

L'étape i) peut être mise en œuvre à une température différente ou égale à celle de l'étape ii). Lorsque l'étape i) est mise en œuvre à une température différente de celle de l'étape ii), l'étape i) peut être mise en œuvre à une température inférieure à celle de l'étape ii) ou à une température supérieure à celle de l'étape ii).

Selon un mode de réalisation préféré, l'écart entre la température à laquelle l'étape i) est mise en œuvre et la température à laquelle l'étape ii) est mise en œuvre est supérieur à 0,2°C, avantageusement supérieur à 0,5°C, de préférence supérieur à 1°C, plus préférentiellement supérieur à 5°C, en particulier supérieur à 10°C ; et inférieur à 60°C, avantageusement inférieur à 55°C, de préférence inférieur à 50°C, plus préférentiellement inférieur à 45°C, en particulier inférieur à 40°C, plus particulièrement inférieur à 35°C, de manière privilégiée inférieur à 30°C, de manière préférentiellement privilégiée inférieur à 25°C, de manière particulièrement privilégiée inférieur à 20°C.

De préférence, l'étape i) est mise en œuvre à une température inférieure à la température à laquelle l'étape ii) est mise en œuvre ; et l'écart entre la température à laquelle l'étape i) est mise en œuvre et la température à laquelle l'étape ii) est mise en œuvre est supérieure à 0,2°C, avantageusement supérieure à 0,5°C, de préférence supérieure à 1°C, plus préférentiellement supérieure à 5°C, en particulier supérieure à 10°C.

De préférence, l'étape i) est mise en œuvre à une température inférieure à la température à laquelle l'étape ii) est mise en œuvre ; et l'écart entre la température à laquelle l'étape i) est mise en œuvre et la température à laquelle l'étape ii) est mise en œuvre est supérieure à 0,2°C, avantageusement supérieure à 0,5°C, de préférence supérieure à 1°C, plus préférentiellement supérieure à 5°C, en particulier supérieure à 10°C, et inférieur à 60°C, avantageusement inférieur à 55°C, de préférence inférieur à 50°C, plus préférentiellement inférieur à 45°C, en particulier inférieur à 40°C, plus particulièrement inférieur à 35°C, de

manière privilégiée inférieur à 30°C, de manière préférentiellement privilégiée inférieur à 25°C, de manière particulièrement privilégiée inférieur à 20°C.

Alternativement, l'étape i) est mise en œuvre à une température supérieure à la température à laquelle l'étape ii) est mise en œuvre ; et l'écart entre la température à laquelle l'étape i) est mise en œuvre et la température à laquelle l'étape ii) est mise en œuvre est supérieure à 0,2°C, avantageusement supérieure à 0,5°C, de préférence supérieure à 1°C, plus préférentiellement supérieure à 5°C, en particulier supérieure à 10°C.

De préférence, l'étape i) est mise en œuvre à une température supérieure à la température à laquelle l'étape ii) est mise en œuvre ; et l'écart entre la température à laquelle l'étape i) est mise en œuvre et la température à laquelle l'étape ii) est mise en œuvre est supérieure à 0,2°C, avantageusement supérieure à 0,5°C, de préférence supérieure à 1°C, plus préférentiellement supérieure à 5°C, en particulier supérieure à 10°C, et inférieur à 60°C, avantageusement inférieur à 55°C, de préférence inférieur à 50°C, plus préférentiellement inférieur à 45°C, en particulier inférieur à 40°C, plus particulièrement inférieur à 35°C, de manière privilégiée inférieur à 30°C, de manière préférentiellement privilégiée inférieur à 25°C, de manière particulièrement privilégiée inférieur à 20°C.

De préférence, outre le 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène, le courant **C** comprend également 2,3,3,3-tétrafluoropropène, HF, HCl et 1,1,1,2,2-pentafluoropropane. Celui-ci peut être purifié, de préférence par distillation, pour former un courant **C1** comprenant 2,3,3,3-tétrafluoropropène, HCl et 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, et un courant **C2** comprenant HF et 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène.

De préférence, ledit courant **C** est distillé dans des conditions suffisantes pour former ledit courant **C1** comprenant 2,3,3,3-tétrafluoropropène, HCl et 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, et ledit courant **C2** comprenant HF et 2-chloro-3,3,3-trifluoropropene. En particulier, la distillation peut être effectuée à une pression de 2 à 6 bara, plus particulièrement à une pression de 3 à 5 bara. En particulier, la température en tête de colonne de distillation est de -35°C à 10°C, de préférence de -20°C à 0°C.

De préférence, ledit courant **C2** est recyclé à l'étape i). Ledit courant **C2** peut éventuellement être purifié, en particulier par distillation, avant d'être recyclé à l'étape i). La purification dudit second courant peut éventuellement être mise en œuvre pour des impuretés éventuellement présentes dans celui-ci. Ledit courant **C2** recyclé à l'étape i) peut avoir une conductivité électrique inférieure à 15 mS/cm.

Selon un mode réalisation préféré, ledit courant **C** obtenu à l'étape ii) est refroidi préalablement à la purification mentionnée ci-dessus. En particulier, ledit courant **C** obtenu à l'étape ii) est refroidi à une température inférieure à 100°C, puis distillé pour former ledit premier courant comprenant 2,3,3,3-tétrafluoropropène, HCl et 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, et ledit second courant comprenant HF et 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène; la température en tête de colonne de distillation est de -35°C à 10°C et la distillation est mise en œuvre à une pression de 2 à 6 bara ; ledit second courant obtenu en pied de colonne de distillation est recyclé à l'étape i).

Ledit courant **C** peut être refroidi, avant distillation, à une température inférieure à 95°C, avantageusement inférieure à 90°C, de préférence inférieure à 85°C, plus préférentiellement inférieure à 80°C, en particulier inférieure à 70°C, plus particulièrement inférieure à 60°C, de manière privilégiée inférieure à 55°C, de manière avantageusement privilégiée inférieure à 50°C, de manière préférentiellement privilégiée inférieure à 40°C, de manière plus préférentiellement privilégiée inférieure à 30°C, de manière particulièrement privilégiée inférieure à 25°C, de manière plus particulièrement privilégiée inférieure à 20°C. Le refroidissement du flux de produits obtenu à de telles températures facilite la distillation ultérieure.

Le refroidissement dudit courant **C** peut être effectué grâce à un ou une pluralité d'échangeurs de chaleur. Le refroidissement dudit courant **C** peut être effectué en faisant passer celui-ci au travers de un, deux, trois, quatre, cinq, six, sept, huit, neuf ou dix échangeurs de chaleur, de préférence le nombre d'échangeurs de chaleur est compris entre 2 et 8, en particulier entre 3 et 7.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape i) et l'étape ii) sont réalisées en présence d'acide fluorhydrique ayant une conductivité électrique inférieure à 10 mS/cm, de préférence inférieure à 5 mS/cm. La conductivité électrique de l'acide fluorhydrique peut être mesurée préalablement à son utilisation à l'étape i) et/ou à l'étape ii) du présent procédé. De préférence, la conductivité électrique de l'acide fluorhydrique est mesurée préalablement à l'étape i) et/ou à l'étape ii) et l'acide fluorhydrique est sous forme liquide lors de la mesure. Le procédé peut également comprendre une étape de chauffage et de vaporisation de l'acide fluorhydrique préalablement à la mise en œuvre de à l'étape i) et/ou à l'étape ii) pour fournir de l'acide fluorhydrique sous forme gazeuse. De préférence, l'acide fluorhydrique est sous forme gazeuse lors de la mise en contact avec ledit courant **A** ou avec ledit au moins un composé chloré.

De préférence, le procédé selon la présente invention est mis en œuvre en continu.

Exemple

La fluoration du HCFO-1233xf (2-chloro-3,3,3-trifluoropropène) en HFO-1234yf (2,3,3,3-tétrafluoropropène) et optionnellement en HFC-245cb (1,1,1,2,2-pentafluoropropane) est réalisée dans un premier réacteur multitubulaire. Le courant de produits issu de cette fluoration alimente un second réacteur. Ledit second réacteur est également alimenté avec un flux d'acide fluorhydrique et de 1,1,1,2,3-pentachloropropane (HCC-240db). La fluoration du HCC-240db en HCFO-1233xf (2-chloro-3,3,3-trifluoropropène) est réalisée dans le second réacteur multitubulaire. Une boucle de recyclage dont le débit est contrôlé permet de ramener certains produits vers le premier réacteur. Le premier et le second réacteur contiennent un catalyseur massique à base d'oxyde de chrome. Le catalyseur est activé par une série d'étapes comprenant séchage, fluoration, traitement sous air et fluoration avec recyclage. Ce traitement en plusieurs étapes permet de rendre le solide catalytique actif et sélectif. Le flux sortant dudit second réacteur est traitée par distillation pour former un courant comprenant HFO-1234yf et HCl et optionnellement HFC-245cb et un courant comprenant HF et HCFO-1233xf. Ce dernier courant comprenant HF et HCFO-1233xf constitue le courant issu de la boucle de recyclage (courant **C2**).

Dans le premier réacteur, le procédé de fluoration est mis en œuvre suivant les conditions opératoires suivantes :

- Une pression absolue dans le réacteur de fluoration de 6,1 bars absolu
- Un ratio molaire entre l'HF et la somme des organiques alimentés par la boucle de recyclage compris entre 15 et 20 (i.e. la somme des organiques contenus dans le courant issu de la boucle de recyclage ou courant **C2**)
- Un temps de contact compris entre 18 et 20 secondes
- Une température constante dans le réacteur de 330°C.

Dans le second réacteur, le procédé de fluoration est mis en œuvre suivant les conditions opératoires suivantes :

- Une pression absolue dans le réacteur de fluoration de 5,5 bars absolu
- Un ratio molaire entre l'HF et la somme des organiques alimentés par la boucle de recyclage compris entre 12 et 15
- Un temps de contact compris entre 11 et 13 secondes
- Une température constante dans le réacteur de 340°C.

Le procédé est mis en œuvre avec un courant de HCFO-1233xf ayant deux valeurs de conductivité électrique différente : 6 et 20 mS/cm. Le run est stoppé lorsque la conversion en 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène est inférieure à 50% dans le premier réacteur. Le tableau 1 ci-

dessous reprend les valeurs obtenues. La conductivité électrique du courant de HCFO-1233xf est mesurée à l'aide d'une cellule commercialisée par Endress+Hauser et référencée sous le terme InduMax P CLS 50 revêtue d'un revêtement polymère de type perfluoroalkoxy (PFA) résistant à un milieu corrosif contenant HF.

Tableau 1

Exemple	Conductivité électrique (mS/cm)	Durée du run pour atteindre une conversion < 50% (h)
1 (inv.)	6	410
2 (comp.)	20	150

Les résultats détaillés dans le tableau 1 démontrent qu'un courant comprenant HCFO-1233xf et ayant une conductivité électrique inférieure à 15 mS/cm permet de maintenir une conversion suffisamment élevée pour une durée importante. En effet, une conversion supérieure à 50% peut être maintenue jusqu'à 400 h lorsque la conductivité électrique est de 6 mS/cm (exemple 1). Au contraire, la conversion en HCFO-1233xf chute fortement lorsque la conductivité électrique est trop élevée (exemple 2).

Revendications

1. Procédé pour la production de 2,3,3,3-tétrafluoropropène comprenant les étapes :

i) dans un premier réacteur, mise en contact d'un courant **A** comprenant 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène avec de l'acide fluorhydrique en phase gazeuse en présence d'un catalyseur pour produire un courant **B** comprenant 2,3,3,3-tétrafluoropropène, HCl, HF et 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène n'ayant pas réagi ; et

ii) dans un second réacteur, mise en contact en phase gazeuse en présence ou non d'un catalyseur d'acide fluorhydrique avec au moins un composé chloré sélectionné parmi le groupe consistant en 1,1,1,2,3-pentachloropropane, 2,3-dichloro-1,1,1-trifluoropropane, 2,3,3,3-tétrachloropropène et 1,1,2,3-tétrachloropropène pour produire un courant **C** comprenant 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène,

caractérisé en ce que le courant **B** obtenu à l'étape i) alimente ledit second réacteur utilisé pour l'étape ii) ; et en ce que la conductivité électrique dudit courant **A** fourni à l'étape i) est inférieure à 15 mS/cm.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape i) est mise en œuvre en présence d'un catalyseur, de préférence un catalyseur à base de chrome, en particulier ledit catalyseur comprend un oxyfluorure de chrome ou un oxyde de chrome ou un fluorure de chrome ou un mélange de ceux-ci ; et l'étape ii) est mise en œuvre en présence ou en l'absence d'un catalyseur, avantageusement l'étape ii) est mise en œuvre en présence d'un catalyseur, de préférence un catalyseur à base de chrome, en particulier ledit catalyseur comprend un oxyfluorure de chrome ou un oxyde de chrome ou un fluorure de chrome ou un mélange de ceux-ci.

3. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le catalyseur est à base de chrome et comprend également un co-catalyseur sélectionné parmi le groupe consistant en Ni, Zn, Co, Mn ou Mg, de préférence la teneur en co-catalyseur est comprise entre 0,01% et 10% sur base du poids total du catalyseur.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le courant **C** comprend également 2,3,3,3-tétrafluoropropène, HF, HCl et 1,1,1,2,2-pentafluoropropane.

5. 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 2,3,3,3-tétrafluoropropène, HCl et 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, et un courant **C2** comprenant HF et 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit courant **C2** est recyclé à l'étape i).

7. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que ledit courant **C2** recyclé à l'étape i) a une conductivité électrique inférieure à 15 mS/cm.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit courant **B** et ledit au moins un composé chloré sont mis en contact préalablement à l'entrée de ceux-ci dans ledit second réacteur.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la pression à l'entrée dudit premier réacteur de l'étape i) est supérieure à la pression à l'entrée dudit second réacteur de l'étape ii), de préférence la différence de pression entre la pression à l'entrée dudit premier réacteur et la pression à l'entrée dudit second réacteur est de 100 mbar à 3,5 bar, avantageusement de 150 mbar à 3,0 bar, de préférence de 300 mbar à 2,5 bar, plus préférentiellement de 400 mbar à 2,0 bar, en particulier de 750 mbar à 1,75 bar, plus particulièrement de 1 à 1,5 bar.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la température à laquelle l'étape i) est mise en œuvre est différente de celle à laquelle l'étape ii) est mise en œuvre ; et l'écart entre la température à laquelle l'étape i) est mise en œuvre et la température à laquelle l'étape ii) est mise en œuvre est supérieur à 0,2°C, avantageusement supérieur à 0,5°C, de préférence supérieur à 1°C, plus préférentiellement supérieur à 5°C, en particulier supérieur à 10°C ; et inférieur à 60°C, avantageusement inférieur à 55°C, de préférence inférieur à 50°C, plus préférentiellement inférieur à 45°C, en particulier inférieur à 40°C, plus particulièrement inférieur à 35°C, de manière privilégiée inférieur à 30°C, de manière

préférentiellement privilégiée inférieur à 25°C, de manière particulièrement privilégiée inférieur à 20°C.

11. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'étape i) est mise en œuvre à une température inférieure à la température à laquelle l'étape ii) est mise en œuvre ; et l'écart entre la température à laquelle l'étape i) est mise en œuvre et la température à laquelle l'étape ii) est mise en œuvre est supérieure à 0,2°C, avantageusement supérieure à 0,5°C, de préférence supérieure à 1°C, plus préférentiellement supérieure à 5°C, en particulier supérieure à 10°C ; et inférieur à 60°C, avantageusement inférieur à 55°C, de préférence inférieur à 50°C, plus préférentiellement inférieur à 45°C, en particulier inférieur à 40°C, plus particulièrement inférieur à 35°C, de manière privilégiée inférieur à 30°C, de manière préférentiellement privilégiée inférieur à 25°C, de manière particulièrement privilégiée inférieur à 20°C.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le courant **C** est refroidi à une température inférieure à 100°C, puis distillé pour former un courant **C1** comprenant 2,3,3,3-tétrafluoropropène, HCl et 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, et un courant **C2** comprenant HF et 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène ; la température en tête de colonne de distillation est de -35°C à 10°C et la distillation est mise en œuvre à une pression est de 2 à 6 bara ; ledit second courant obtenu en pied de colonne de distillation est recyclé à l'étape i).

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape i) et/ou l'étape ii) sont réalisées en présence d'acide fluorhydrique ayant une conductivité électrique inférieure à 10 mS/cm.

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 (nouveauté) 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

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

[x] 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.

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

[x] 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 2017/178857 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 19 octobre 2017 (2017-10-19) WO 2013/088195 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; DEUR-BERT DOMINIQUE [FR]; COLLIER BERTRAND [FR]; W) 20 juin 2013 (2013-06-20) US 2016/237009 A1 (DEUR-BERT DOMINIQUE [FR] ET AL) 18 août 2016 (2016-08-18)
2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL
US 2009/287026 A1 (KOPKALLI HALUK [US] ET AL) 19 novembre 2009 (2009-11-19) CN 107 540 011 A (SINOCHEM MODERN ENVIRONMENTAL CHEMICAL IND XI AN CO LTD; SINOCHEM LANT) 5 janvier 2018 (2018-01-05)
3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES
NEANT