

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 078 697

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

18 51953

⑤① Int Cl⁸ : **C 07 C 17/25** (2018.01), **C 07 C 21/18**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 07.03.18.

③③ Priorité :

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

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

⑦② Inventeur(s) : **WENDLINGER LAURENT**, **DEUR-
BERT DOMINIQUE** et **PIGAMO ANNE**.

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

⑦④ Mandataire(s) : **ARKEMA FRANCE**.

⑤④ **PROCEDE DE DEHYDROFLUORATION D'UN COMPOSE HYDROCARBURE.**

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé de déhydrofluoruration comprenant les étapes de: a) fourniture d'un courant A comprenant au moins un composé hydrocarbure de départ comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, au moins un atome d'hydrogène et au moins un atome de fluor; b) dans un réacteur, mise en contact dudit courant A en présence ou non d'un catalyseur de déhydrofluoruration pour produire un courant B comprenant un composé hydrocarbure final comprenant de 2 à 6 atomes de carbone et un nombre d'atomes de fluor inférieur à celui dudit hydrocarbure de départ; caractérisé en ce que la conductivité électrique dudit courant A fourni à l'étape a) est inférieure à 15 mS/cm.

FR 3 078 697 - A1



Procédé de déhydrofluoration d'un composé hydrocarbure

Domaine technique de l'invention

La présente invention concerne un procédé de déhydrofluoration d'un composé hydrocarbure. En particulier, le présent procédé permet la production d'oléfines, de préférence d'oléfines fluorées.

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.

30

Résumé de l'invention

La présente invention concerne un procédé de déhydrofluoration comprenant les étapes de :

a) fourniture d'un courant **A** comprenant au moins un composé hydrocarbure de départ comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, au moins un atome d'hydrogène et au moins un atome de fluor ;

b) dans un réacteur, mise en contact dudit courant **A** en présence ou non d'un catalyseur de déhydrofluoration pour produire un courant **B** comprenant un composé hydrocarbure final comprenant de 2 à 6 atomes de carbone et un nombre d'atomes de fluor inférieur à celui dudit hydrocarbure de départ ;

caractérisé en ce que la conductivité électrique dudit courant **A** fourni à l'étape a) est inférieure à 15 mS/cm.

Selon un mode de réalisation préféré, le composé hydrocarbure de départ est sélectionné parmi le groupe consistant en 1,1-difluoroéthane, 1,1,1-trifluoroéthane, 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoropropane, 1,1,1,3-tétrafluoropropane, 1,1,1,3,3-pentafluoropropane, 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane, 1,1,1,2,2,3-hexafluoropropane, 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane, 1,1,1,2,2,2-pentafluoropropane et 1,1,1,2,3-pentafluoropropane, ou un mélange de ceux-ci.

Selon un mode de réalisation préféré, le composé hydrocarbure final est sélectionné parmi le groupe consistant en fluorure de vinyle, fluorure de vinylidène, 2-chloro-1,1-difluoroéthylène, trifluoroéthylène, 1,1,1-trifluoropropène, 1,3,3,3-tétrafluoropropène, 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, 1,1,3,3,3-pentafluoropropène et 2,3,3,3-tétrafluoropropène, ou un mélange de ceux-ci.

Selon un mode de réalisation préféré, la conductivité électrique dudit courant **A** est inférieure à 10 mS/cm.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape b) est mise en œuvre en phase gazeuse en présence d'un catalyseur.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape b) est mise en œuvre en présence d'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 **A** comprend 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, 1,1,1,3,3-pentafluoropropane ou 1,1,1,2,3-pentafluoropropane.

Selon un mode de réalisation préféré, le courant **B** comprend 1,3,3,3-tétrafluoropropène ou 2,3,3,3-tétrafluoropropène.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape b) est mise en œuvre à une température comprise entre 200°C et 450°C.

5

Description détaillée de la présente invention

La présente invention concerne un procédé de déhydrofluoration d'un composé hydrocarbure de départ comprenant au moins un atome de fluor et au moins un atome d'hydrogène pour éliminer au moins une molécule d'HF lors de la réaction de déhydrofluoration.

- 10 De préférence, le composé hydrocarbure de départ comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, au moins un atome de fluor et au moins un atome d'hydrogène. De préférence, le composé hydrocarbure de départ comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, au moins un atome d'hydrogène et au moins un atome de fluor. En particulier, le composé hydrocarbure de départ est un hydrocarbure saturé de formule générale $C_nH_aF_d$, où n est un entier entre 2 et 6, a est un
- 15 entier entre 1 et 13, d est un entier entre 1 et 13, et la somme de a et d est égale à $2n+2$. Plus particulièrement, ledit composé de départ est sélectionné parmi le groupe consistant en 1,1-difluoroéthane, 1,1,1-trifluoroéthane, 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoropropane, 1,1,1,3-tétrafluoropropane, 1,1,1,3,3-pentafluoropropane, 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane, 1,1,1,2,2,3-
- 20 hexafluoropropane, 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane, 1,1,1,2,2-pentafluoropropane et 1,1,1,2,3-pentafluoropropane. De manière privilégiée, ledit composé de départ est sélectionné parmi le groupe consistant en 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, 1,1,1,2,3-pentafluoropropane et 1,1,1,3,3-pentafluoropropane.

- De préférence, ledit composé hydrocarbure final comporte le même nombre d'atomes
- 25 de carbone que ledit composé hydrocarbure de départ. De préférence, ledit composé hydrocarbure final comporte un atome d'hydrogène et un atome de fluor de moins que ledit composé hydrocarbure de départ. De préférence, ledit composé hydrocarbure final comporte au moins une double liaison carbone-carbone. En particulier, le composé hydrocarbure final est un hydrocarbure insaturé de formule générale $C_nH_aF_d$, où n est un entier entre 2 et 6, a est un
- 30 entier entre 0 et 12, d est un entier entre 0 et 12, et la somme de a et d est égale à $2n$. Plus particulièrement, ledit composé hydrocarbure final est sélectionné parmi le groupe consistant en fluorure de vinyle, fluorure de vinylidène, 2-chloro-1,1-difluoroéthylène, trifluoroéthylène, 1,1,1-trifluoropropène, 1,3,3,3-tétrafluoropropène, 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, 1,1,3,3,3-

pentafluoropropène, 1,2,3,3,3-pentafluoropropène et 2,3,3,3-tétrafluoropropène, ou un mélange de ceux-ci. De manière privilégiée, ledit composé hydrocarbure final est sélectionné parmi le groupe consistant en 1,3,3,3-tétrafluoropropène et 2,3,3,3-tétrafluoropropène, ou un mélange de ceux-ci.

5 Des exemples spécifiques de réactions de déshydrofluoration en phase gazeuse qui peuvent être effectuées en utilisant les catalyseurs de cette invention incluent la conversion du 1,1-difluoroéthane (CHF_2CH_3 ou HFC-152a) en fluorure de vinyle ($\text{CHF}=\text{CH}_2$ ou HFO-1141), la conversion du 1,1,1-trifluoroéthane (CF_3CH_3 ou HFC-143a) en fluorure de vinylidène ($\text{CF}_2=\text{CH}_2$ ou HFO-1132a), la conversion du 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ ou HCFC-133a) en 2-
 10 chloro-1,1-difluoroéthylène ($\text{CF}_2=\text{CHCl}$ ou HCFO-1122), la conversion du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ ou HFC-134a) en trifluoroéthylène ($\text{CF}_2=\text{CHF}$ ou HFO-1123), la conversion du 1,1,2,2-tétrafluoroéthane (CHF_2CHF_2 ou HFC-134) en trifluoroéthylène ($\text{CF}_2=\text{CHF}$ ou HFO-1123), la conversion du 1,1,1,2-tétrafluoropropane ($\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ ou HFC-254eb) en 1,1,1-trifluoropropène ($\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ ou HFO-1243zf), la conversion du 1,1,1,3-tétrafluoropropane
 15 ($\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CF}_3$ ou HFC-254fb) en 1,1,1-trifluoropropène ($\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ ou HFO-1243zf), la conversion du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ ou HFC-245fa) en 1,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ ou HFO-1234ze), la conversion du 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane ($\text{CHF}_2\text{CHFCF}_3$ ou HFC-236ea) en 1,2,3,3,3-pentafluoropropène ($\text{CHF}=\text{CFCF}_3$ ou HFO-1225ye), la conversion du 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ ou HFC-236fa) en
 20 1,1,3,3,3-pentafluoropropène ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ ou HFO-1225zc), la conversion du 1,1,1,2,2,3-hexafluoropropane ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFH}_2$ ou HFC-236cb) en 1,2,3,3,3-pentafluoropropène ($\text{CHF}=\text{CFCF}_3$ ou HFO-1225ye), la conversion du 1,1,1,2,2-pentafluoropropane ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ ou HFC-245cb) en 2,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ou HFO-1234yf) et la conversion du 1,1,1,2,3-pentafluoropropane ($\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ ou HFC-245eb) en 2,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ou
 25 HFO-1234yf).

En particulier, le composé hydrocarbure de départ est du 1,1,1,2,2-pentafluoropropane (HFC-245cb) ou le 1,1,1,2,3-pentafluoropropane (HFC-245eb) pour la production de 2,3,3,3-tétrafluoropropène (HFO-1234yf). Alternativement, le composé hydrocarbure de départ est du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa) pour la production de 1,3,3,3-tétrafluoropropène
 30 (HFO-1234ze).

De préférence, le présent procédé comprenant les étapes de :

a) fourniture d'un courant **A** comprenant au moins un composé hydrocarbure de départ tel que défini ci-dessus ;

b) dans un réacteur, mise en contact dudit courant **A** en présence ou non d'un catalyseur de déhydrofluoration pour produire un courant **B** comprenant un composé hydrocarbure final tel que défini ci-dessus.

De préférence, la conductivité électrique dudit courant **A** fourni à l'étape a) est inférieure à 15 mS/cm.

Selon un mode de réalisation préféré, la conductivité électrique dudit courant **A** fourni à l'étape a) est inférieure à 15 mS/cm. Avantageusement, la conductivité électrique dudit courant **A** fourni à l'étape a) 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 b). 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 b) pour fournir ledit courant **A** sous forme gazeuse.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape b) est mise en œuvre en présence d'un catalyseur, de préférence un catalyseur 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, par exemple sous sa forme alpha, 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.

5 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 .

De préférence, l'étape b) du présent procédé est mise en œuvre en phase gazeuse en présence d'un catalyseur.

10 Selon un mode de réalisation préféré, la pression à laquelle l'étape b) est mise en œuvre est la pression atmosphérique ou une pression supérieure à celle-ci, avantageusement la pression à laquelle l'étape b) est mise en œuvre 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 b) est mise en œuvre à une pression comprise entre la pression
15 atmosphérique et 20 bara, de préférence entre 2 et 18 bara, plus préférentiellement entre 3 et 15 bara.

De préférence, l'étape b) 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.

Optionnellement, l'étape b) peut être mise en œuvre en présence d'acide fluorhydrique.

20 De préférence, le rapport molaire HF et ledit au moins un composé de départ dudit courant **A**, 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 b). 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
25 d'oxygène et d'azote. Le procédé peut également comprendre une étape de chauffage et de vaporisation de l'acide fluorhydrique préalablement à la mise en œuvre de l'étape b) 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**.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape b) est mise en œuvre à une température
30 comprise entre 200°C et 450°C, avantageusement entre 250°C et 400°C, de préférence entre 280°C et 380°C.

Selon un mode de réalisation préféré, le courant B comprend, outre ledit composé hydrocarbure final tel que défini ci-dessus, HF. De préférence, le courant B comprend, outre 2,3,3,3-tétrafluoropropène ou 1,3,3,3-tétrafluoropropène, HF.

5 Selon un mode de réalisation préféré, le courant B est purifié, de préférence par distillation, pour former un premier courant comprenant ledit composé hydrocarbure final tel que défini ci-dessus, et un second courant comprenant HF. De préférence, le courant B est purifié, de préférence par distillation, pour former un premier courant comprenant 2,3,3,3-tétrafluoropropène ou 1,3,3,3-tétrafluoropropène, et un second courant comprenant HF.

10 En particulier, la distillation peut être effectuée à une pression de 2 à 18 bara, plus particulièrement à une pression de 3 à 15 bara.

Selon un mode réalisation préféré, ledit courant B obtenu à l'étape b) est refroidi préalablement à la purification mentionnée ci-dessus. En particulier, ledit courant B obtenu à l'étape b) est refroidi à une température inférieure à 100°C, puis distillé pour former ledit premier courant comprenant ledit composé hydrocarbure final tel que défini ci-dessus, et ledit
15 second courant comprenant HF.

Ledit courant B 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,
20 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 peut faciliter la distillation ultérieure.

Le refroidissement dudit courant B peut être effectué grâce à un ou une pluralité
25 d'échangeurs de chaleur. Le refroidissement dudit courant B 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.

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

30 Le procédé est mené typiquement dans un réacteur tubulaire. Le réacteur et ses lignes d'alimentation associées, lignes d'effluent et appareils associés doivent être construits dans des matériaux résistants au fluorure d'hydrogène. Les matériaux de construction typiques, bien connus en l'état de l'art de la fluoration, incluent les aciers inox, en particulier de type

austénitique, les alliages bien connus à haute teneur en nickel, comme les alliages nickel-cuivre Monel®, les alliages à base de nickel Hastelloy® et les alliages nickel-chrome Inconel®.

Exemple

5 La déhydrofluoration du HFC-245cb (1,1,1,2,2-pentafluoropropane) en HFO-1234yf (2,3,3,3-tétrafluoropropène) est mise en œuvre dans un réacteur multitubulaire. Le réacteur contient 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.

10 Le procédé de déhydrofluoration est mis en œuvre suivant les conditions opératoires suivantes :

- Pression atmosphérique
- Un temps de contact 40 secondes
- Une température constante dans le réacteur de 400°C
- 15 - 3% en volume d'oxygène rapporté au volume de HFC-245cb.

Le procédé est mis en œuvre avec un courant de HFC-245cb ayant deux valeurs de conductivité électrique différentes : 6 et 35 mS/cm. L'essai est stoppé lorsque la conversion en 1,1,1,2,2-pentafluoropropane est inférieure à 50%. Le tableau 1 ci-dessous reprend les valeurs obtenues. La conductivité électrique du courant de HFC-245cb 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 de l'essai pour atteindre une conversion < 50% (h)
1 (inv.)	8	350
3 (comp.)	40	45

25 Les résultats détaillés dans le tableau 1 démontrent qu'un courant comprenant HFC-245cb et ayant une conductivité électrique inférieure à 15 mS/cm permet de maintenir une conversion suffisamment élevée pour une durée importante.

Revendications

1. Procédé de déhydrofluoration comprenant les étapes de :

5 a) fourniture d'un courant **A** comprenant au moins un composé hydrocarbure de départ comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, au moins un atome d'hydrogène et au moins un atome de fluor ;

b) dans un réacteur, mise en contact dudit courant **A** en présence d'un catalyseur de déhydrofluoration pour produire un courant **B** comprenant un composé hydrocarbure final comprenant de 2 à 6 atomes de carbone et un nombre d'atomes de fluor inférieur à celui dudit
10 hydrocarbure de départ ;

caractérisé en ce que la conductivité électrique dudit courant **A** fourni à l'étape a) est inférieure à 15 mS/cm.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le composé hydrocarbure de départ
15 est sélectionné parmi le groupe consistant en 1,1-difluoroéthane, 1,1,1-trifluoroéthane, 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoropropane, 1,1,1,3-tétrafluoropropane, 1,1,1,3,3-pentafluoropropane, 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane, 1,1,1,2,2,3-hexafluoropropane, 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane, 1,1,1,2,2-pentafluoropropane et 1,1,1,2,3-pentafluoropropane, ou un mélange de ceux-ci.

20

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le composé hydrocarbure final est sélectionné parmi le groupe consistant en fluorure de vinyle, fluorure de vinylidène, 2-chloro-1,1-difluoroéthylène, trifluoroéthylène, 1,1,1-trifluoropropène, 1,3,3,3-tétrafluoropropène, 1,1,3,3,3-pentafluoropropène, 1,2,3,3,3-pentafluoropropène et
25 2,3,3,3-tétrafluoropropène, ou un mélange de ceux-ci.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la conductivité électrique dudit courant **A** est inférieure à 10 mS/cm.

30 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape b) est mise en œuvre en phase gazeuse en présence d'un catalyseur.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape b) est mise en œuvre en présence d'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.

5

7. 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.

10

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le courant **A** comprend 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, 1,1,1,3,3-pentafluoropropane ou 1,1,1,2,3-pentafluoropropane.

15 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le courant **B** comprend 1,3,3,3-tétrafluoropropène ou 2,3,3,3-tétrafluoropropène.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape b) est mise en œuvre à une température comprise entre 200°C et 450°C.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 852007
FR 1851953

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2011/140013 A1 (ARKEMA INC [US]; ELSHEIKH MAHER Y [US]; BONNET PHILIPPE [FR]; KEELEY O) 10 novembre 2011 (2011-11-10) * abrégé * * revendications 1-22 * -----	1-10	C07C17/25 C07C21/18
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 novembre 2018		Delanghe, Patrick	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1851953 FA 852007

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 19-11-2018

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2011140013 A1	10-11-2011	CN 102884031 A	16-01-2013
		EP 2569269 A1	20-03-2013
		JP 5984796 B2	06-09-2016
		JP 2013525487 A	20-06-2013
		US 2013060069 A1	07-03-2013
		US 2017022128 A1	26-01-2017
		WO 2011140013 A1	10-11-2011
