



(22) Date de dépôt/Filing Date: 1997/03/26  
(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1997/09/29  
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2007/01/16  
(30) Priorité/Priority: 1996/03/29 (FR96 03 972)

(72) Inventeurs/Inventors:  
LACROIX, ERIC, FR;  
CHEMINAL, BERNARD, FR;  
REQUIEME, BENOIT, FR  
(73) Propriétaire/Owner:  
ATOFINA, FR  
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : REGENERATION DES CATALYSEURS DE FLUORATION EN PHASE GAZEUSE  
(54) Title: GAS PHASE FLUORINATION CATALYST REGENERATION

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'objet de la présente invention concerne un procédé pour régénérer l'activité d'un catalyseur de fluoration en phase gazeuse, en traitant le catalyseur usagé par du chlore et de l'acide fluorhydrique, à une température comprise entre 250 et 450°C. Ainsi la présente invention permet de restaurer facilement l'activité du catalyseur et de le mettre en oeuvre industriellement. De plus, en raison d'une exothermie minimale, il évite la cristallisation irréversible du catalyseur.

2201164

ABRÉGÉ DU MÉMOIRE DESCRIPTIF:

RÉGÉNÉRATION DES CATALYSEURS DE FLUORATION  
EN PHASE GAZEUSE

L'objet de la présente invention concerne un procédé pour régénérer l'activité d'un catalyseur de fluoration en phase gazeuse, en traitent le catalyseur usagé par du chlore et de l'acide fluorhydrique, à une température comprise entre 250 et 450°C. Ainsi la présente invention permet de restaurer facilement l'activité du catalyseur et de le mettre en oeuvre industriellement. De plus, en raison d'une exothermie minime, il évite la cristallisation irréversible du catalyseur.

RÉGÉNÉRATION DES CATALYSEURS DE FLUORATION  
EN PHASE GAZEUSE

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

La présente invention concerne la synthèse d'hydrohalogénoalcanes par fluoration et a plus particulièrement pour objet un procédé de régénération des catalyseurs de fluoration en phase gazeuse, ladite régénération consistant à traiter le catalyseur usagé par un flux d'HF et de chlore.

Les recherches intenses menées sur les substituts des chlorofluorocarbures (CFC) s'orientent entre autres vers la synthèse d'hydrohalogénoalcanes. Certaines étapes de ces synthèses peuvent être réalisées par fluoration, en catalyse phase gazeuse hétérogène, avec l'acide fluorhydrique. À cette fin, de nombreux catalyseurs fluoration ont été mis au point et sont décrits dans la littérature.

20 ART ANTÉRIEUR

La synthèse par fluoration de composés halogénés contenant des atomes d'hydrogène s'est révélée plus complexe que la synthèse de molécules perhalogénées (CFC). En effet, les composés hydrogénés (matières premières, intermédiaires réactionnels ou produits finis) sont plus fragiles que les composés perhalogénés et la présence d'atomes d'hydrogène peut induire des réactions de deshydrohalogénéation, générant des oléfines susceptibles de se décomposer et d'encrasser le catalyseur. D'autre part, la substitution d'un chlore par un fluor sur un groupement carboné portant également des atomes d'hydrogène, est difficile et doit souvent être réalisée dans des conditions opératoires sévères entraînant une désactivation plus rapide du catalyseur.

La fluoration du F133a ( $\text{CF}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}$ ) en F134a ( $\text{CF}_3 - \text{CH}_2\text{F}$ ), exemple largement décrit dans la littérature,

traduit bien ces difficultés. Dans ce cas, la déshydrofluoration du F133a génère du F1122 ( $\text{CF}_2 = \text{CHCl}$ ) qui est un des précurseurs du "coke" entraînant l'encrassage du catalyseur. Par ailleurs, cette substitution Cl/F est difficile et thermodynamiquement défavorisée; elle nécessite donc des températures relativement élevées ( $> 300^\circ\text{C}$ ) qui accélèrent ce cokage et engendrent des risques de désactivation par évolution de la structure du catalyseur (cristallisation,...). D'autres fluorations, a priori plus aisées, sont basées sur  
10 la fluoration d'oléfines halogénées ( $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,...) ou de composés susceptibles de se décomposer thermiquement (F30,...); elles présentent donc aussi des risques de cokage.

Par le terme "coke", on entend non seulement le véritable coke déposé sur le catalyseur, mais également tous les lourds organiques qui encrassent le catalyseur et ont une formule chimique semblable à celle de polymères halogénés; ils proviennent de la décomposition des réactifs et des produits de réaction dans les conditions de fluoration en phase gazeuse.

20 Afin d'améliorer la durée des catalyseurs de fluoration, différents procédés de régénération ou de maintien de leur activité ont déjà été décrits dans la littérature.

Ainsi la demande de brevet japonais 1262946/89 décrit la régénération, en absence d'organiques, des catalyseurs de fluoration à base de chrome par un traitement en présence d'oxygène.

La demande de brevet EP 475 693 revendique également un procédé de régénération des catalyseurs à base de chrome, mais cette fois par un traitement au moyen d'un mélange  
30 d'oxydant oxygéné et d'HF (plus spécialement, un mélange air/HF), à une température comprise entre 300 et  $500^\circ\text{C}$ . De même, le brevet US 5 407 877 décrit la régénération en présence de vapeur d'eau des mêmes catalyseurs.

L'ajout continu de chlore durant les réactions de dismutation (absence d'HF) est décrit dans la demande de brevet Japonais 49-134612/74 pour maintenir l'activité de

catalyseurs à base de chrome.

Finalement, le document H1129 (US Statutory Invention Registration) décrit l'ajout continu de chlore lors de la fluoration du F133a pour maintenir l'activité catalytique d'un catalyseur à base de chrome.

Ces procédés ne sont cependant pas complètement satisfaisants. En effet, ceux basés sur une régénération en présence d'oxygène par combustion du "coke" nécessitent, tout au long de la régénération, un parfait contrôle de  
10 l'exothermie pour éviter, dans le lit catalytique, la formation de points chauds néfastes au catalyseur.

En raison d'une chloration des produits organiques (remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome de chlore), l'ajout de chlore en continu pour éventuellement améliorer la durée de vie du catalyseur lors de la synthèse d'hydrofluoroalcanes ou d'hydrochlorofluoroalcoènes, se traduit par une perte de sélectivité en bon produit et donc une perte de rendement.

## 20 RÉSUMÉ DE L'INVENTION

Il a maintenant été trouvé un procédé de régénération des catalyseurs de fluoration désactivés, ne présentant pas ces inconvénients. Ce procédé de régénération des catalyseurs de fluoration en phase gazeuse est caractérisé en ce que l'on traite le catalyseur désactivé par du chlore et de l'acide fluorhydrique, à une température comprise entre 250 et 450°C. Ce procédé basé sur le traitement du catalyseur désactivé par du chlore et de l'acide fluorhydrique permet non  
30 seulement de restaurer l'activité du catalyseur, mais il est facile à mettre en oeuvre industriellement et, en raison d'une exothermie minime, il permet d'éviter une cristallisation irréversible du catalyseur. En effet, en dehors de la chaleur d'adsorption des réactifs durant les premières minutes après leur introduction sur le catalyseur désorbé d'HF et de produits organiques, la régénération par le mélange Cl<sub>2</sub>/HF

2b

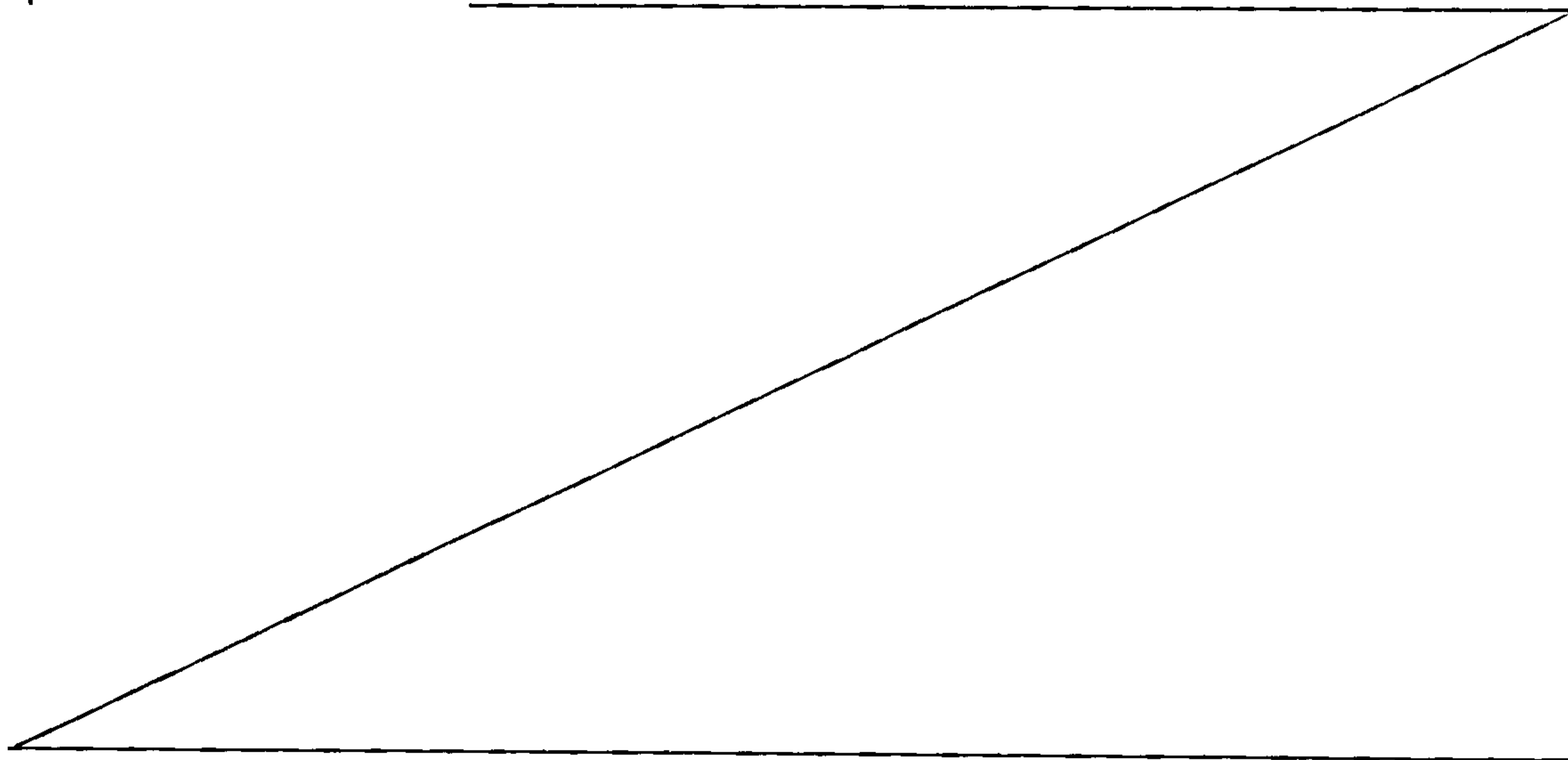
n'est pratiquement pas exothermique et, à la différence d'une régénération par combustion du "coke" (en présence d'oxygène), ne nécessite pas un contrôle parfait de l'exothermie tout au long de la régénération.

Ainsi l'objet de la présente invention a trait à un procédé de régénération des catalyseurs de fluoration en phase gazeuse à l'exception de la fluoration du dichlorométhane, caractérisé en ce que l'on traite le catalyseur désactivé par du chlore et de l'acide fluorhydrique en l'absence de composés organiques, à une température comprise entre 250 et 450°C.

De plus, la présente invention a trait à un procédé de régénération d'un catalyseur de fluoration en phase gazeuse du dichlorométhane et/ou chlorofluorométhane comprenant un traitement dudit catalyseur désactivé par du chlore et de l'acide fluorhydrique à une température comprise entre 250 et 450°C, caractérisé en ce que ledit traitement s'effectue pendant la fluoration par ajout discontinu de chlore.

### **DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION**

La présente invention a donc pour objet un procédé de régénération en phase gazeuse de catalyseurs de fluoration, caractérisé en ce qu'il consiste à traiter



le catalyseur désactivé par  $\text{Cl}_2$  et HF, éventuellement en présence d'un inerte, à une température comprise entre 250 et 450°C.

La température optimale est à choisir en fonction des conditions (nature des composés organiques, température,...) de la fluoration qui a précédé la régénération.

5 Généralement cette température optimale est égale ou légèrement supérieure à celle pratiquée durant la fluoration ; elle est donc très souvent comprise entre 300 et 430°C.

En l'absence de composés organiques, l'apport d'acide fluorhydrique et de chlore peut se faire simultanément ou par introduction alternée de l'un ou l'autre des réactifs. Dans ce dernier cas, pour obtenir une régénération efficace et rapide, l'alternance doit être fréquente (par exemple toutes les 10 minutes). Cependant, il s'est avéré préférable au niveau de l'efficacité de la régénération, de travailler avec un apport simultané d'HF et de chlore. Lors d'une introduction simultanée, le rapport molaire (RM)  $\text{HF} / \text{HF} + \text{Cl}_2$  peut être variable ( $0 < \text{RM} < 1$ ), mais pour des raisons d'efficacité, il est préférable de travailler avec un rapport molaire HF/HF +  $\text{Cl}_2$  compris entre 0,05 et 0,995 et plus particulièrement entre 0,3 et 0,99. Durant la régénération, la valeur de RM peut même être modifiée ; ainsi, par exemple, il est possible de débiter avec un mélange riche en chlore pour terminer avec un mélange riche en HF.

20 La durée de la régénération dépend bien évidemment de l'état de désactivation du catalyseur, des conditions de régénération et du degré de régénération souhaité. Généralement elle est comprise entre 10 et 300 heures et le plus souvent entre 24 et 150 heures. Il est préférable de régénérer le catalyseur dès les premiers signes de désactivation (régénération "préventive"), plutôt que d'attendre une désactivation importante et par la même, une régénération plus difficile. La fréquence de ces régénérations doit être optimisée en fonction des gains sur la durée de vie du catalyseur par rapport aux pertes de production qu'elles occasionnent.

25 Durant la régénération, le temps de contact des réactifs avec le catalyseur peut être également très variable et compris entre 1 seconde et l'infini (régénération en statique). Il est plus généralement compris entre 5 et 300 secondes et préférentiellement entre 10 et 60 secondes.

La régénération est souvent conduite à la même pression que la réaction de fluoration ou à une pression inférieure. On peut même envisager d'opérer sous un léger vide de sorte à mieux désorber les lourds déposés sur le catalyseur. La régénération est généralement conduite sous une pression comprise entre 10 kPa et 5 MPa et, le plus souvent, entre 50 kPa et 2 MPa.

35 Compte tenu de sa faible exothermicité (hors chaleur d'adsorption des réactifs HF et  $\text{Cl}_2$  sur le catalyseur), la régénération selon l'invention peut être

conduite dans le réacteur de fluoration, même si celui-ci est un réacteur monotubulaire. Une telle situation est très pratique lorsque l'on veut pratiquer des régénérations préventives et donc fréquentes. Par contre, pour gagner sur la production de l'installation, il peut être avantageux de décharger le catalyseur et de le régénérer dans un appareillage conçu à cet effet, alors qu'une seconde charge de catalyseur est rechargée, puis utilisée sur l'unité de fluoration. Une autre possibilité consiste à travailler avec deux réacteurs en alternance : l'un en fluoration, l'autre en régénération, puis l'inverse.

La régénération  $\text{Cl}_2/\text{HF}$  selon l'invention peut s'appliquer à tous catalyseurs de fluoration en phase gazeuse décrits dans la littérature. Elle convient particulièrement bien aux catalyseurs constitués par au moins un des métaux suivants : Cr, V, Co, Mg, Fe, Ni, Zn.

Dans le cas des catalyseurs à base de chrome, la régénération selon la présente invention n'induit pas de pertes en chrome par oxydation du  $\text{Cr}^{\text{III}}$ . De telles pertes peuvent être observées lorsque l'on utilise de l'oxygène, mais la combinaison  $\text{Cl}_2/\text{HF}$  ne présente pas cet inconvénient.

Comme indiqué précédemment, l'ajout continu de chlore durant la fluoration de composés organiques hydrogénés n'est généralement pas intéressant puisqu'il conduit à une perte de rendement. Cependant, dans le cas de composés organiques qui, comme par exemple le dichlorométhane (F30) et/ou le chlorofluorométhane (F31), réagissent faiblement avec le chlore (conversion du chlore inférieure à 95 % en une passe sur le catalyseur), il peut s'avérer économiquement avantageux de régénérer le catalyseur par ajout discontinu de chlore durant la réaction de fluoration. Contrairement à une régénération du catalyseur hors organiques, cette technique permet de ne pas interrompre la production de l'unité ; la perte momentanée de sélectivité, due à la partie du chlore qui réagit avec les organiques, est alors compensée par un gain de production.

Une optimisation de la fréquence des régénérations conduit généralement à programmer une régénération lorsque le catalyseur a perdu entre 5 et 60 %, de préférence entre 10 et 30 %, de son activité. Ce type de régénération, sans interrompre la production de l'unité de fluoration, n'est pas recommandé lorsque les composés organiques sont très réactifs vis-à-vis du chlore (cas de la fluoration d'oléfines comme  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  ou  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ).

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

#### **EXEMPLE 1 : Catalyseur $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (Fluoration du F133a)**

Un catalyseur (50 ml) à base d'oxyde de  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , désactivé après utilisation pour la fluoration du F133a en F134a, est traité à  $350^\circ\text{C}$ , sous pression atmosphérique,

pendant 72 heures par un mélange d'HF et de chlore avec des débits respectifs de 0,25 mole/heure et 0,01 mole/heure.

L'activité du catalyseur, avant et après régénération, a été testée dans les conditions et avec les résultats indiqués dans le tableau I.

Les dosages du chrome dans les eaux de lavage des gaz en sortie de réacteur, pendant la régénération et pendant la séquence de fluoration qui la suit, ont permis de conclure à l'absence de pertes en chrome par cette technique de régénération.

#### **EXEMPLE 2 : Catalyseur Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fluoration du F133a)**

Dans un réacteur industriel monotubulaire, une régénération Cl<sub>2</sub>/HF a été testée sur une charge de 2 m<sup>3</sup> de catalyseur Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La fluoration du F133a est arrêtée en augmentant progressivement le rapport molaire HF/Organiques pour terminer sous HF pur. La régénération est assurée par ajout de chlore au flux d'HF. Les débits utilisés sont ceux de l'exemple 1, mais proportionnés à la charge de catalyseur à traiter. Sur cette régénération industrielle, aucune exothermie supérieure à 5°C n'a été observée. Les résultats indiqués dans le tableau I montrent que la régénération a conduit au même gain de conversion que lors de l'essai de laboratoire (exemple 1).

#### **EXEMPLE 3 : Catalyseur Cr-Zn/AlF<sub>3</sub> (Fluoration du F133a)**

Un catalyseur (50 ml) à base de Cr et de Zn supportés sur une alumine fluorée, désactivé après utilisation pour la fluoration du F133a en F134a, a été traité à 350°C, sous pression atmosphérique, pendant 72 heures par un mélange HF/Cl<sub>2</sub> avec des débits respectifs de 0,25 mole/heure et 0,01 mole/heure. Les résultats d'activité avant et après régénération sont indiqués dans le tableau I.

#### **EXEMPLE 4 : Catalyseur Ni-Cr/AlF<sub>3</sub> (Fluoration du F133a)**

Un catalyseur (50 ml) à base de Ni et de Cr supportés sur une alumine fluorée, désactivé après utilisation pour la fluoration du F133a en F134a, a été traité à 350°C, sous pression atmosphérique, pendant 68 heures par un mélange HF/Cl<sub>2</sub> avec des débits respectifs de 0,25 mole/heure et 0,01 mole/heure. Les résultats d'activité avant et après régénération sont indiqués dans le tableau I.

#### **EXEMPLE 5 : Catalyseur Ni/AlF<sub>3</sub> (Fluoration du F133a)**

Un catalyseur (50 ml) à base de Ni supporté sur une alumine fluorée, désactivé après utilisation pour la fluoration du F133a en F134a, a été traité à 350°C, sous pression atmosphérique, pendant 90 heures par un mélange HF/Cl<sub>2</sub> avec des débits

respectifs de 0,25 mole/heure et 0,01 mole/heure. Les résultats d'activité avant et après régénération sont indiqués dans le tableau I.

**EXEMPLE 6 : Catalyseur Ni-Cr/AlF<sub>3</sub> (Fluoration du F1110)**

5 Un catalyseur (50 ml) à base de Ni et de Cr supportés sur une alumine fluorée, désactivé après utilisation pour la fluoration du perchloréthylène, a été traité à 350°C, sous pression atmosphérique, pendant 72 heures par un mélange HF/Cl<sub>2</sub> avec des débits respectifs de 0,25 mole/heure et 0,02 mole/heure. Les résultats d'activité avant et après régénération sont indiqués dans le tableau II.

10

**EXEMPLE 7 Comparatif : Catalyseur Ni-Cr/AlF<sub>3</sub> en fluoration du F1110 (régénération au chlore seul)**

Un échantillon (50 ml) du même lot de catalyseur usagé que celui décrit dans l'exemple 6 a été traité dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 5, mais sans introduction d'HF (régénération avec Cl<sub>2</sub> seul). Les résultats d'activité avant et après régénération sont indiqués dans le tableau II.

15

**EXEMPLE 8 comparatif : Catalyseur Ni-Cr/AlF<sub>3</sub> en fluoration du F1110 (régénération avec HF seul)**

20 Un échantillon (50 ml) du même lot de catalyseur usagé que celui décrit dans l'exemple 6 a été traité dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 5, mais sans introduction de chlore (régénération avec HF seul). Les résultats d'activité avant et après régénération sont indiqués dans le tableau II.

25

**EXEMPLE 9 : Catalyseur Ni-Cr/AlF<sub>3</sub> (fluoration du F123)**

Un catalyseur (50 ml) à base de Ni et de Cr supportés sur une alumine fluorée, désactivé après utilisation pour la fluoration du F123 (CF<sub>3</sub>-CHCl<sub>2</sub>) a été traité à 350°C, sous pression atmosphérique, pendant 48 heures par un mélange HF/Cl<sub>2</sub> avec des débits respectifs de 0,25 mole/heure et 0,02 mole/heure. Les résultats d'activité avant et après régénération sont indiqués dans le tableau II.

30

**EXEMPLE 10 : Catalyseur Ni-Cr/AlF<sub>3</sub> (fluoration du F30)**

Un catalyseur (50 ml) à base de Ni et de Cr supportés sur une alumine fluorée, désactivé après utilisation pour la fluoration du F30 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) a été traité à 350°C, sous pression atmosphérique, pendant 96 heures par un mélange HF/Cl<sub>2</sub> avec des débits respectifs de 0,25 mole/heure et 0,02 mole/heure. Les résultats d'activité avant et après régénération sont indiqués dans le tableau III.

35

**EXEMPLE 11 : Catalyseur Ni-Cr/AlF<sub>3</sub> (régénération durant la fluoration du F30)**

Un catalyseur (35 ml) à base de Ni et de Cr supportés sur une alumine fluorée est utilisé sous 15 bars, à 300°C et avec un rapport molaire HF/F 30 égal à 3. Lorsque l'activité a chuté d'environ 30 %, on régénère le catalyseur sans interrompre la fluoration, en ajoutant du chlore aux réactifs pendant 12 heures (rapport molaire Cl<sub>2</sub>/F 30 = 0,02).

Les résultats d'activité avant et après régénération sont indiqués dans le tableau III. Les pertes en sélectivité sont de l'ordre de 1 %.

**EXEMPLE 12 : Catalyseur Cr/charbon (fluoration du F1216)**

Un catalyseur (50 ml) à base d'oxyde de Cr<sup>III</sup> supporté sur charbon, désactivé par fluoration en phase gazeuse du F1216 (CF<sub>3</sub>-CF=CF<sub>2</sub>) en F227e (CF<sub>3</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>) a été régénéré à 350°C, sous pression atmosphérique, pendant 72 heures par un mélange HF/Cl<sub>2</sub> avec des débits respectifs de 0,25 mole/heure et 0,01 mole/heure. Les résultats d'activité avant et après régénération sont indiqués dans le tableau III.

A la différence d'une régénération en présence d'oxygène, une régénération Cl<sub>2</sub>/HF ne présente aucun risque d'inflammation (réacteur mis sous inerte avant la régénération) de la charge catalytique y compris avec un catalyseur supporté sur charbon.

Les exemples décrits précédemment montrent l'efficacité d'une régénération Cl<sub>2</sub>/HF sur différents catalyseurs de fluoration désactivés, après utilisation sur différentes réactions de fluoration. La comparaison de l'exemple 6 avec les exemples 7 et 8 traduit bien la meilleure efficacité d'une régénération Cl<sub>2</sub>/HF par rapport à celles utilisant l'un seulement des deux réactifs.

Finalement les exemples 1 et 12 illustrent les avantages de cette régénération Cl<sub>2</sub>/HF par rapport à une régénération en présence d'oxygène : pas de pertes en chrome, pas ou très peu d'exothermie, pas de risque d'inflammation de la charge catalytique, même en présence de charbon.

Dans les tableaux I à III, les abréviations utilisées ont les significations suivantes :

- tc.(s) = Temps de contact en secondes
- RM = Rapport molaire
- TTG = Taux de transformation global

**TABLEAU I**  
**Catalyseurs de fluoration du F133a**

EXEMPLE (Catalyseur)	ETAT DU CATALYSEUR	CONDITIONS DE TEST				ACTIVITE TTG F133a (%)
		Temp.(°C)	tc.(s)	Pression (en MPa)	RM HF/Org.	
1 (Cr massique)	initial	350	4,2	0,1	4	22,5
	usagé	350	4,1	0,1	4	12,1
	régénéré	350	4,2	0,1	4	22,1
2 (Cr massique)	initial	350	22	1,5	2	15,6
	usagé	350	21,8	1,5	2	8,1
	régénéré	350	21,8	1,5	2	15,8
3 (Cr-Zn/AlF <sub>3</sub> )	initial	340	2,1	0,1	3,6	15,8
	usagé	340	2	0,1	3,8	8,2
	régénéré	340	2	0,1	3,5	13,9
4 (Ni-Cr/AlF <sub>3</sub> )	initial	340	2,1	0,1	3,5	16,7
	usagé	340	2,1	0,1	3,6	10,2
	régénéré	340	2,1	0,1	3,6	16,5
5 (Ni/AlF <sub>3</sub> )	initial	350	3,9	0,1	4,4	18,7
	usagé	350	4,1	0,1	4,1	10,1
	régénéré	350	3,7	0,1	4,3	19,2

**TABEAU II**  
**Catalyseurs de fluoration en série F120**

EXEMPLE (Catalyseur)	ETAT DU CATALYSEUR	CONDITIONS DE TEST				ACTIVITE	
		Temp.(°C)	tc.(s)	Pression (en MPa)	RM HF/Org.	TTG Org. (%)	
6 (Ni-Cr/AlF <sub>3</sub> )	initial	350	4,8	0,1	7,2	69,6	
	usagé	350	5	0,1	6,9	31,5	
	régénéré	350	5,9	0,1	6,9	71,3	
7 comparatif (Ni-Cr/AlF <sub>3</sub> )	initial	350	4,8	0,1	7,2	69,6	
	usagé	350	4,2	0,1	4,7	24,1	
	régénéré	350	4,1	0,1	4	28,2	
8 comparatif (Ni-Cr/AlF <sub>3</sub> )	initial	350	4,8	0,1	7,2	69,6	
	usagé	350	4,2	0,1	4,7	24,1	
	régénéré	350	4	0,1	4	26,8	
9 (Ni-Cr/AlF <sub>3</sub> )	initial	350	14,7	0,1	2,1	74,3	
	usagé	350	14,7	0,1	2	56,1	
	régénéré	350	14,3	0,1	2,3	71,6	

**TABEAU III**

EXEMPLE (Catalyseur)	ETAT DU CATALYSEUR	CONDITIONS DE TEST					ACTIVITE TTG Org. (%)
		Temp.(°C)	tc.(s)	Pression (en MPa)	RM HF/Org.		
10 (Ni-Cr/AlF <sub>3</sub> en fluoration du F30)	initial	250	0,5	0,1	3	53,6	
	usagé	250	0,5	0,1	3,6	35,9	
	régénéré	250	0,5	0,1	3,1	55,2	
11 (Ni-Cr/AlF <sub>3</sub> en fluoration du F30)	initial	300	5	1,5	3	43,4	
	usagé	300	5	1,5	3	31,6	
	régénéré	300	4,9	1,5	2,9	44,3	
12 (Cr/C en fluoration du F1216)	initial	330	20,5	0,1	2	99,9	
	usagé	330	20,2	0,1	2,1	75,3	
	régénéré	330	19,9	0,1	1,9	98,1	

## REVENDICATIONS

1. Procédé de régénération d'un catalyseur de fluoration en phase gazeuse à l'exception de la fluoration du dichlorométhane, caractérisé en ce que l'on traite le catalyseur désactivé par du chlore et de l'acide fluorhydrique en l'absence de composés organiques, à une température comprise entre 250 et 450°C.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on traite le catalyseur désactivé d'abord avec un mélange riche en chlore et on termine ensuite la régénération dudit catalyseur avec un mélange riche en HF.
3. Procédé de régénération d'un catalyseur de fluoration en phase gazeuse du dichlorométhane et/ou chlorofluorométhane, comprenant un traitement dudit catalyseur désactivé par du chlore et de l'acide fluorhydrique à une température comprise entre 250 et 450°C, caractérisé en ce que ledit traitement s'effectue pendant la fluoration par ajout discontinu de chlore.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel on opère à une température comprise entre 300 et 430 °C.
5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel on opère avec un rapport molaire HF / HF+Cl<sub>2</sub> compris entre 0,05 et 0,995
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le rapport molaire HF / HF+Cl<sub>2</sub> est compris entre 0,3 et 0,99.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel on opère à une pression comprise entre 10 kPa et 5 MPa.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la pression est comprise entre 50 kPa et 2 MPa.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel on traite ledit catalyseur pendant un temps de contact compris entre 5 et 300 secondes.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le temps de contact est compris entre 10 et 60 secondes.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel la régénération a une durée comprise entre 10 et 300 heures.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la durée de régénération est comprise entre 24 et 150 heures.