(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** **3 082 201**

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

(21) **N° d'enregistrement national :** **18 55109**

(51) Int Cl[8] : ***C 07 C 21/18*** *(2018.01), B 01 J 19/24, C 07 C 17/20*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 12.06.18.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 13.12.19 Bulletin 19/50.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *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) :** COLLIER BERTRAND, DEUR-BERT DOMINIQUE, PIGAMO ANNE, RIEHL AUDREY et WENDLINGER LAURENT.

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

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

(54) PROCEDE DE PRODUCTION DE 2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENE, REACTEUR ET INSTALLATION POUR LA MISE EN OEUVRE DE CELUI-CI.

(57) La présente invention se rapporte à un procédé de production de 2,3,3,3-tétrafluoropropène dans un réacteur adiabatique comprenant un premier lit fixe et un second lit fixe, ledit procédé comprenant les étapes : i) mise en contact en phase gazeuse en présence ou non d'un catalyseur, d'acide fluorhydrique avec un courant A 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 B comprenant 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène, ii) mise en contact en phase gazeuse en présence d'un catalyseur d'un courant B comprenant 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène avec de l'acide fluorhydrique pour produire un courant D comprenant 2,3,3,3-tétrafluoropropène ; et iii) récupération en sortie du réacteur d'un courant E comprenant 2,3,3,3-tétrafluoropropène, 2-chloro -3,3,3-trifluoropropène, HCl, HF et optionnellement 1,1,1,2,2-pentafluoropropane ; caractérisé en ce que la température à l'entrée du premier lit fixe est comprise entre 300°C et 400°C et la différence de température longitudinale entre l'entrée du premier lit fixe et la sortie du premier lit fixe est inférieure à 20°C ; la température à l'entrée du second lit fixe est comprise entre 300°C et 400°C et la différence de température longitudinale entre l'entrée du second lit fixe et la sortie du second lit fixe est inférieure à 20°C.

FR 3 082 201 - A1

Procédé de production de 2,3,3,3-tétrafluoropropène, réacteur et installation pour la mise en œuvre de celui-ci

Domaine technique de l'invention

La présente invention se rapporte à la production d'hydrofluorooléfines, en particulier la présente invention se rapporte à 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 connait également par WO 2013/088195, un procédé de préparation du 2,3,3,3-tétrafluoropropène à partir du 1,1,1,2,3-pentachloropropane et/ou 1,1,2,2,3-pentachloropropane, comprenant les étapes : (a) réaction catalytique du 1,1,1,2,3-pentachloropropane et/ou 1,1,2,2,3-pentachloropropane avec HF en un mélange réactionnel comprenant HCl, 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène, 2,3,3,3-tetrafluoropropène, HF n'ayant pas réagi et optionnellement 1,1,1,2,2-pentafluoropropane; (b) séparation du mélange réactionnel en un premier courant comprenant HCl et 2,3,3,3-tétrafluoropropène et un second courant comprenant HF, 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène et optionnellement 1,1,1,2,2-pentafluoropropane; (c) réaction catalytique dudit second courant en un mélange réactionnel comprenant 2,3,3,3-tétrafluoropropène, HCl, 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène non réagi, HF non

réagi et optionnellement 1,1,1,2,2-pentafluoropropane et (d) alimentation du mélange réactionnel obtenu à l'étape c) directement à l'étape a) sans séparation.

Dans les procédés de production du 2,3,3,3-tétrafluoropropène, la maîtrise et le contrôle de la température de la réaction est un paramètre important qui permet d'atteindre la cinétique de réaction, les conversions et les sélectivités souhaitées. Ceci est également particulièrement recommandé pour éviter des décompositions thermiques de composés thermiquement sensibles pouvant impacter l'activité du catalyseur par la formation de coke et ainsi réduire considérablement la durée de vie du catalyseur.

On connait par WO2008/054781 qu'une température (300-350°C) favorise formation de 1234yf, 245cb, 1233xf, tandis qu'une température plus importante (350-450°C) favorise formation des isomères 1234ze, 245fa, 1233zd.

Il s'avère donc important de maitriser et de contrôler la température des gaz à l'entrée des réacteurs mais également de maitriser et de contrôler en tout point de la masse catalytique, s'il y en une.

Un réacteur multitubulaire est par définition le réacteur isotherme idéal pour pouvoir contrôler la température de réaction et obtenir une température de réaction la plus homogène possible puisque le catalyseur est réparti dans des tubes et qu'un fluide peut circuler dans la calandre autour des tubes pour soit éliminer de la chaleur de réaction en cas de réaction exothermique, soit apporter de la chaleur en cas de réaction endothermique. En revanche, lorsque des quantités de catalyseurs importantes doivent être utilisées, la réalisation d'un réacteur multitubulaire peut s'avérer impossible car il faudrait un nombre de tubes trop important et une distribution homogène des gaz dans chacun des tubes s'avère alors très difficile à réaliser. De plus, la maintenance de réacteurs multitubulaires de grande taille s'avère beaucoup plus délicate et coûteuse; en particulier les opérations de changement de catalyseur requièrent une longue immobilisation du réacteur à la fois pour vidanger le catalyseur usagé et pour remplir de façon extrêmement homogène chaque tube par du catalyseur neuf. Cet aspect négatif sera renforcé lorsque la durée de vie du catalyseur sera courte.

Dès lors, l'utilisation d'un réacteur à lit fixe adiabatique est préférée. Néanmoins, ce type de réacteur ne présente pas d'échange de chaleur avec un milieu extérieur par définition. En effet, le réacteur adiabatique est caractérisé par une température non homogène en tout point du lit fixe et ainsi, par un gradient de température à la fois radial et longitudinal, du fait des chaleurs de réaction et des pertes thermiques au niveau des parois externes du réacteur.

Le document US 2016/0347692 décrit la mise en œuvre d'un procédé de production radicalaire en phase gazeuse homogène de propène chloré ou fluoré dans un réacteur adiabatique à écoulement contrôlant les turbulences des flux entrant dans le réacteur.

Il existe néanmoins un besoin pour améliorer les procédés de production de 2,3,3,3-tétrafluoropropène dans des réacteurs adiabatiques.

Résumé de l'invention

Selon un premier aspect, la présente invention concerne un procédé de production de 2,3,3,3-tétrafluoropropène dans un réacteur adiabatique comprenant un premier lit fixe et un second lit fixe, ledit procédé comprenant les étapes :

i) mise en contact en phase gazeuse en présence ou non d'un catalyseur, d'acide fluorhydrique avec un courant **A** 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 **B** comprenant 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène,

ii) mise en contact en phase gazeuse en présence d'un catalyseur d'un courant **C** comprenant 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène avec de l'acide fluorhydrique pour produire un courant **D** comprenant 2,3,3,3-tétrafluoropropène ; et

iii) récupération en sortie du réacteur d'un courant **E** comprenant 2,3,3,3-tétrafluoropropène, 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène, HCl, HF et optionnellement 1,1,1,2,2-pentafluoropropane ;

caractérisé en ce que

- la température à l'entrée du premier lit fixe est comprise entre 300°C et 400°C et la différence de température longitudinale entre l'entrée du premier lit fixe et la sortie du premier lit fixe est inférieure à 20°C ;
- la température à l'entrée du second lit fixe est comprise entre 300°C et 400°C et la différence de température longitudinale entre l'entrée du second lit fixe et la sortie du second lit fixe est inférieure à 20°C.

La valeur de la différence de température longitudinale est considérée en valeur absolue.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit premier lit fixe est disposé au-dessus dudit second lit fixe ; et la température à la sortie du premier lit fixe est supérieure à la température ou égale à l'entrée du second lit fixe.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape i) est mise en œuvre dans le premier lit fixe, l'étape ii) est mise en œuvre dans le second lit fixe et le courant **C** est introduit dans le réacteur entre le premier et le second lit fixe.

Selon un mode de réalisation préféré, la température à l'entrée du premier lit fixe est comprise entre 340°C et 380°C et la température à l'entrée du second lit fixe est comprise entre 330°C et 360°C.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape i) est mise en œuvre dans le second lit fixe, l'étape ii) est mise en œuvre dans le premier lit fixe et le courant **A** est introduit dans le réacteur entre le premier et le second lit fixe.

Selon un mode de réalisation préféré, la température à l'entrée du second lit fixe est comprise entre 340°C et 380°C et la température à l'entrée du premier lit fixe est comprise entre 330°C et 360°C.

Selon un mode de réalisation préféré, le ratio molaire HF/2-chloro-3,3,3-trifluoropropène à l'étape ii) ou le ratio molaire entre HF et ledit composé chloré à l'étape i) ou les deux est ajusté de sorte à maintenir la différence de température longitudinale entre l'entrée et la sortie du lit fixe considéré inférieure à 20°C.

Selon un mode de réalisation préféré, le ratio molaire HF/2-chloro-3,3,3-trifluoropropène, à l'étape ii), est supérieur ou égal à 5, avantageusement supérieur ou égal à 10, de préférence supérieur ou égal à 12.

Selon un mode de réalisation préféré, le ratio molaire HF/composé chloré, à l'étape i), est supérieur ou égal à 5, avantageusement supérieur ou égal à 10, de préférence supérieur ou égal à 12.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit réacteur comprend des parois latérales, celles-ci comportant une couche intérieure, une couche intermédiaire disposée sur ladite couche intérieure et une couche isolante disposée sur ladite couche intermédiaire ; et la différence de température radiale entre un point situé au centre du lit fixe considéré et un point situé dans le plan radial au niveau de la couche intérieure de la paroi latérale du réacteur est inférieure à 10°C. La valeur de la différence de température radiale est considérée en valeur absolue.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit réacteur comprend des parois latérales, celles-ci comportant une couche intérieure, une couche intermédiaire disposée sur ladite couche intérieure et une couche isolante disposée sur ladite couche intermédiaire ; ladite

couche isolante étant faite d'un matériau calorifuge **M2** dont l'épaisseur varie entre 1 mm et 500 mm.

Selon un mode de réalisation préféré, le matériau calorifuge **M2** est sélectionné parmi le groupe consistant en laine de roche, laine de verre, les fibres de silicate, les silicates de calcium-magnésium, les silicates de calcium, les isolants microporeux, le verre cellulaire, la perlite expansée, la vermiculite exfoliée.

Selon un second aspect, la présente invention fournit un réacteur adiabatique comprenant un fond, un couvercle et des parois latérales faisant jonction entre le fond et le couvercle, un premier lit fixe, un second lit fixe et au moins une canne supportant un ou plusieurs capteur(s) de température ; ledit fond, ledit couvercle et lesdites parois latérales comprennent chacun au moins une couche intérieure, une couche intermédiaire disposée sur ladite couche intérieure et une couche isolante disposée autour de ladite couche intermédiaire; caractérisé en ce que :

- ladite couche intérieure est faite d'un matériau **M1** comprenant une teneur massique en nickel d'au moins 30% ;

- ladite couche intermédiaire est faite d'un matériau **M1'** comprenant au moins 70% en poids de fer ;

- ladite couche isolante est faite d'un matériau calorifuge **M2** sélectionné parmi le groupe consistant en laine de roche, laine de verre, les fibres de silicate, les silicates de calcium-magnésium, les silicates de calcium, les isolants microporeux, le verre cellulaire, la perlite expansée, la vermiculite exfoliée ;

- le premier lit fixe est disposé au-dessus du second lit fixe,

- la longueur de ladite au moins une canne supportant un ou plusieurs capteur(s) de température est au moins égale à la distance entre l'entrée du premier lit fixe et la sortie du second lit fixe ; et

- ladite au moins une canne comprend au moins un capteur de température disposé dans ledit premier lit fixe et au moins un capteur de température disposé dans ledit second lit fixe.

Selon un troisième aspect, la présente invention fournit une installation de fabrication du 2,3,3,3-tétrafluoropropène, comprenant :

- un réacteur adiabatique selon la présente invention,

- un premier dispositif d'alimentation en flux réactionnel dudit réacteur connecté au couvercle dudit réacteur ;

- un second dispositif d'alimentation en flux réactionnel dudit réacteur connecté à la paroi latérale dudit réacteur et disposé entre le premier lit fixe et le second lit fixe ;

- un dispositif de collecte et de purification du flux de sortie dudit réacteur.

Selon un mode de réalisation préféré, le dispositif d'alimentation en flux réactionnel connecté au couvercle dudit réacteur comprend une ligne d'amenée de l'acide fluorhydrique, une ligne d'amenée du courant **A** tel que défini dans la présente invention, et un dispositif de mélange de l'acide fluorhydrique et du courant **A**, et le dispositif d'alimentation en flux réactionnel connecté à la paroi latérale dudit réacteur dudit réacteur comprend une ligne d'amenée de l'acide fluorhydrique et une ligne d'amenée du courant **C** tel que défini dans la présente invention.

Selon un autre mode de réalisation préféré, le dispositif d'alimentation en flux réactionnel connecté au couvercle dudit réacteur comprend une ligne d'amenée de l'acide fluorhydrique et une ligne d'amenée du courant **C** tel que défini dans la présente invention, et le dispositif d'alimentation en flux réactionnel connecté à la paroi latérale dudit réacteur comprend une ligne d'amenée de l'acide fluorhydrique, une ligne d'amenée du courant **A** tel que défini dans la présente invention, et un dispositif de mélange de l'acide fluorhydrique et du courant **A**.

Brève description des figures

La figure 1 représente schématiquement un réacteur selon un mode de réalisation particulier de la présente invention.

La figure 2 représente schématiquement une vue en coupe longitudinale d'un réacteur selon un mode de réalisation particulier de la présente invention.

La figure 3 représente schématiquement une vue en coupe transversale d'un réacteur selon un mode de réalisation particulier de la présente invention.

La figure 4 représente schématiquement une vue en coupe des parois latérales d'un réacteur selon un mode de réalisation particulier de la présente invention.

La figure 5 représente schématiquement une installation de fabrication de 2,3,3,3-tétrafluoropropène selon un mode de réalisation particulier de la présente invention.

Description détaillée de l'invention

La présente invention se rapporte à un procédé de production de 2,3,3,3-tétrafluoropropène (HFO-1234yf). Plus particulièrement, l'invention se rapporte à un procédé

de production mis en œuvre dans un réacteur adiabatique comprenant un premier lit fixe et un second lit fixe.

De préférence, ledit procédé de production de 2,3,3,3-tétrafluoropropène comprend les étapes :

i) mise en contact en phase gazeuse en présence ou non d'un catalyseur, d'acide fluorhydrique avec un courant **A** 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 **B** comprenant 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène,

ii) mise en contact en phase gazeuse en présence d'un catalyseur d'un courant **C** comprenant 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène avec de l'acide fluorhydrique pour produire un courant **D** comprenant 2,3,3,3-tétrafluoropropène,

iii) récupération en sortie du réacteur d'un courant **E** comprenant 2,3,3,3-tétrafluoropropène, 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène, HCl, HF et optionnellement 1,1,1,2,2-pentafluoropropane.

De préférence, la température à l'entrée du premier lit fixe est comprise entre 300°C et 400°C et la différence de température longitudinale entre l'entrée du premier lit fixe et la sortie du premier lit fixe est inférieure à 20°C.

De préférence, la température à l'entrée du second lit fixe est comprise entre 300°C et 400°C et la différence de température longitudinale entre l'entrée du second lit fixe et la sortie du second lit fixe est inférieure à 20°C.

De préférence, ledit premier lit fixe est disposé au-dessus dudit second lit fixe ; et la température à la sortie du premier lit fixe est supérieure ou égale à la température à l'entrée du second lit fixe.

Comme mentionné ci-dessus, dans un réacteur adiabatique, la température au sein du réacteur, et en particulier au sein du lit fixe, varie longitudinalement, c'est-à-dire que la température varie entre l'entrée du réacteur et la sortie du réacteur, en particulier entre l'entrée du lit fixe et la sortie du lit fixe. La figure 2 représente une vue schématique en coupe longitudinale d'un réacteur 1 selon un mode particulier de la présente invention et comprenant un lit fixe 5. La différence de température longitudinale ΔTa est définie par la différence de température entre l'entrée du lit fixe 9 considéré et la sortie du lit fixe 10 considéré.

Selon un premier mode de réalisation, l'étape i) est mise en œuvre dans le premier lit fixe, l'étape ii) est mise en œuvre dans le second lit fixe et le courant **C** est introduit dans le

réacteur entre le premier et le second lit fixe. Ainsi, la température à l'entrée du premier lit fixe dudit réacteur est comprise entre 330°C et 400°C, de préférence entre 330°C et 390°C, en particulier entre 340°C et 380°C. La température à l'entrée du second lit fixe dudit réacteur est comprise entre 320°C et 400°C, de préférence entre 320°C et 375°C, plus préférentiellement entre 320°C et 360°C, en particulier entre 330°C et 360°C. Une température supérieure à 400°C peut rendre le catalyseur inactif de façon irréversible tandis qu'une température inférieure à 300°C empêche la réaction de fluoration d'être mise en œuvre. Dans ce mode de réalisation, de préférence, la différence de température longitudinale entre l'entrée du premier lit fixe dudit réacteur et la sortie du premier lit fixe dudit réacteur est inférieure à 20°C, avantageusement inférieure à 19°C, de préférence inférieure à 18°C, plus préférentiellement inférieure à 17°C, en particulier inférieure à 16°C, plus particulièrement inférieure à 15°C, de manière privilégiée inférieure à 14°C, de manière avantageusement privilégiée inférieure à 13°C, de manière préférentiellement privilégiée inférieure à 12°C, de manière plus préférentiellement privilégiée inférieure à 11°C, de manière particulièrement privilégiée inférieure à 10°C. De préférence, la différence de température longitudinale entre l'entrée du second lit fixe dudit réacteur et la sortie du second lit fixe dudit réacteur est inférieure à 20°C, avantageusement inférieure à 19°C, de préférence inférieure à 18°C, plus préférentiellement inférieure à 17°C, en particulier inférieure à 16°C, plus particulièrement inférieure à 15°C, de manière privilégiée inférieure à 14°C, de manière avantageusement privilégiée inférieure à 13°C, de manière préférentiellement privilégiée inférieure à 12°C, de manière plus préférentiellement privilégiée inférieure à 11°C, de manière particulièrement privilégiée inférieure à 10°C.

Selon un second mode de réalisation, l'étape i) est mise en œuvre dans le second lit fixe, l'étape ii) est mise en œuvre dans le premier lit fixe et le courant **A** est introduit dans le réacteur entre le premier et le second lit fixe. Ainsi, la température à l'entrée du premier lit fixe dudit réacteur est comprise entre 320°C et 400°C, de préférence entre 320°C et 375°C, plus préférentiellement entre 320°C et 360°C, en particulier entre 330°C et 360°C. La température à l'entrée du second lit fixe dudit réacteur est comprise entre 330°C et 400°C, de préférence entre 330°C et 390°C, en particulier entre 340°C et 380°C. Une température supérieure à 400°C peut rendre le catalyseur inactif de façon irréversible tandis qu'une température inférieure à 300°C empêche la réaction de fluoration d'être mise en œuvre. Dans ce mode de réalisation, de préférence, la différence de température longitudinale entre l'entrée du premier lit fixe dudit réacteur et la sortie du premier lit fixe dudit réacteur est inférieure à 20°C, avantageusement inférieure à 19°C, de préférence inférieure à 18°C, plus préférentiellement inférieure à 17°C, en

particulier inférieure à 16°C, plus particulièrement inférieure à 15°C, de manière privilégiée inférieure à 14°C, de manière avantageusement privilégiée inférieure à 13°C, de manière préférentiellement privilégiée inférieure à 12°C, de manière plus préférentiellement privilégiée inférieure à 11°C, de manière particulièrement privilégiée inférieure à 10°C. De préférence, la différence de température longitudinale entre l'entrée du second lit fixe dudit réacteur et la sortie du second lit fixe dudit réacteur est inférieure à 20°C, avantageusement inférieure à 19°C, de préférence inférieure à 18°C, plus préférentiellement inférieure à 17°C, en particulier inférieure à 16°C, plus particulièrement inférieure à 15°C, de manière privilégiée inférieure à 14°C, de manière avantageusement privilégiée inférieure à 13°C, de manière préférentiellement privilégiée inférieure à 12°C, de manière plus préférentiellement privilégiée inférieure à 11°C, de manière particulièrement privilégiée inférieure à 10°C.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape i) et l'étape ii) sont mises 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.

De préférence, le catalyseur peut 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, l'étape i) et l'étape ii) sont mises en œuvre à la pression atmosphérique ou à une pression supérieure à celle-ci, avantageusement à une pression supérieure à 1,5 bara, de préférence à une pression supérieure à 2,0 bara, en particulier

à une pression supérieure à 2,5 bara, plus particulièrement à une pression supérieure à 3,0 bara. De préférence, l'étape i) et l'étape ii) sont mises en œuvre à une pression 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) et l'étape ii) sont mises 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. On peut ajouter un oxydant, comme l'oxygène ou le chlore. 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.

De préférence, à l'étape ii), le ratio molaire HF/2-chloro-3,3,3-trifluoropropène est supérieur ou égal à 5, avantageusement supérieur ou égal à 10, de préférence supérieur ou égal à 12. Avantageusement le ratio molaire HF/2-chloro-3,3,3-trifluoropropène est compris entre 12 :1 et 150 :1, de préférence entre 12 :1 et 125 :1, plus préférentiellement entre 12 :1 et 100 :1.

De préférence, à l'étape i), le ratio molaire HF/ledit au moins un composé chloré est supérieur ou égal à 5, avantageusement supérieur ou égal à 10, de préférence supérieur ou égal à 12. Avantageusement le ratio molaire HF/ ledit au moins un composé chloré est compris entre 12 :1 et 150 :1, de préférence entre 12 :1 et 125 :1, plus préférentiellement entre 12 :1 et 100 :1.

Comme mentionné ci-dessus, dans un réacteur adiabatique, la température au sein du réacteur, et en particulier au sein du lit fixe, varie radialement, c'est-à-dire que la température varie entre le centre du réacteur et les parois latérales du réacteur situées dans le même plan, en particulier entre le centre du lit fixe et la paroi latérale du réacteur située dans le même plan.

Le contrôle de la température radiale dans le lit fixe peut être effectué en isolant les parois latérales dudit réacteur avec un matériau calorifuge d'une épaisseur définie. Ainsi, lesdites parois latérales comprennent chacune au moins une couche intérieure et une couche isolante disposée autour de ladite couche intérieure.

La figure 3 représente une vue transversale suivant le plan de coupe (a,a') d'un réacteur 1 selon un mode de réalisation de la présente invention et comprenant un lit fixe 5. Les parois latérales 3 dudit réacteur comprennent une couche intérieure 21, une couche intermédiaire 22 disposée sur ladite couche intérieure 21 et une couche isolante 23 disposée sur ladite couche intermédiaire 22 (Figure 4). La différence de température radiale ΔTb est définie par la différence entre un point situé au centre du lit fixe 5 d'un desdits premier ou second réacteurs et un point 12 situé dans le plan radial au niveau de la couche intérieure 21 de la paroi latérale 3 dudit réacteur (Figure 3).

Ainsi, la différence de température radiale entre un point situé au centre du lit fixe considéré et un point situé dans le plan radial au niveau de la couche intérieure de la paroi latérale dudit réacteur est inférieure à 10°C, avantageusement inférieure à 9°C, de préférence inférieure à 8°C, plus préférentiellement inférieure à 7°C, en particulier inférieure à 6°C, plus particulièrement inférieure à 5°C.

Ainsi, la différence de température radiale entre un point situé au centre du premier lit fixe du réacteur et un point situé dans le plan radial au niveau de la couche intérieure de la paroi latérale du réacteur est inférieure à 10°C, avantageusement inférieure à 9°C, de préférence inférieure à 8°C, plus préférentiellement inférieure à 7°C, en particulier inférieure à 6°C, plus particulièrement inférieure à 5°C.

En outre, la différence de température radiale entre un point situé au centre du second lit fixe du réacteur et un point situé dans le plan radial au niveau de la couche intérieure de la paroi latérale du réacteur est inférieure à 10°C, avantageusement inférieure à 9°C, de préférence inférieure à 8°C, plus préférentiellement inférieure à 7°C, en particulier inférieure à 6°C, plus particulièrement inférieure à 5°C.

Selon un mode de réalisation préféré, ladite couche intérieure a une épaisseur comprise entre 0,01 et 20 mm. De préférence, ladite couche intérieure peut avoir une épaisseur comprise entre 0,05 et 15 mm, de préférence entre 0,1 et 10 mm, plus préférentiellement entre 0,1 et 5 mm.

Ladite couche intérieure peut être faite d'un matériau **M1** comprenant une teneur massique en nickel d'au moins 30%. Avantageusement, le matériau **M1** comprend au moins 40% en poids de nickel sur base du poids total du matériau **M1**. De préférence, le matériau **M1** comprend au moins 45 % en poids de nickel, plus préférentiellement au moins 50% en poids de nickel, en particulier au moins 55% en poids de nickel, plus particulièrement au moins 60% en poids de nickel, de manière privilégiée au moins 65% en poids de nickel, de manière plus privilégiée au moins 70% en poids de nickel sur base du poids total du matériau **M1**. Le matériau **M1** peut également comprendre du chrome dans une teneur inférieure à 35% en poids sur base du poids total du matériau **M1**, avantageusement inférieure à 30% en poids, de préférence inférieure à 20% en poids, plus préférentiellement inférieure à 15% en poids, en particulier inférieure à 10% en poids, plus particulièrement inférieure à 5% en poids sur base du poids total du matériau **M1**. Le matériau **M1** peut également comprendre du molybdène dans une teneur inférieure à 35% en poids sur base du poids total du matériau **M1**, avantageusement inférieure à 30% en poids, de préférence inférieure à 20% en poids, plus préférentiellement inférieure à

15% en poids, en particulier inférieure à 10% en poids, plus particulièrement inférieure à 5% en poids sur base du poids total du matériau **M1**. De préférence, le matériau **M1** comprend au moins 40% en poids de nickel sur base du poids total du matériau **M1**, de préférence au moins 45 % en poids de nickel, plus préférentiellement au moins 50% en poids de nickel, en particulier au moins 55% en poids de nickel, plus particulièrement au moins 60% en poids de nickel, de manière privilégiée au moins 65% en poids de nickel, de manière plus privilégiée au moins 70% en poids de nickel sur base du poids total du matériau **M1** ; et moins de 35% en poids de chrome, avantageusement moins de 30% en poids, de préférence moins de 20% en poids, plus préférentiellement moins de 15% en poids, en particulier moins de 10% en poids, plus particulièrement moins de 5% en poids de chrome sur base du poids total du matériau **M1** ; et moins de 35% en poids de molybdène, avantageusement moins de 30% en poids, de préférence moins de 20% en poids, plus préférentiellement moins de 15% en poids, en particulier moins de 10% en poids, plus particulièrement moins de 5% en poids de molybdène, sur base du poids total du matériau **M1**. Le matériau **M1** peut également comprendre du cobalt dans une teneur inférieure à 10% en poids sur base du poids total du matériau **M1**, avantageusement inférieure à 8% en poids, de préférence inférieure à 6% en poids, plus préférentiellement inférieure à 4% en poids, en particulier inférieure à 3% en poids, plus particulièrement inférieure à 2% en poids sur base du poids total du matériau **M1**. Le matériau **M1** peut également comprendre du tungstène dans une teneur inférieure à 10% en poids sur base du poids total du matériau **M1**, avantageusement inférieure à 9% en poids, de préférence inférieure à 8% en poids, plus préférentiellement inférieure à 7% en poids, en particulier inférieure à 6% en poids, plus particulièrement inférieure à 5% en poids sur base du poids total du matériau **M1**. Le matériau **M1** peut également comprendre du fer dans une teneur inférieure à 25% en poids sur base du poids total du matériau **M1**, avantageusement inférieure à 20% en poids, de préférence inférieure à 15% en poids, plus préférentiellement inférieure à 10% en poids, en particulier inférieure à 7% en poids, plus particulièrement inférieure à 5% en poids sur base du poids total du matériau **M1**. Le matériau **M1** peut également comprendre du manganèse dans une teneur inférieure à 5% en poids sur base du poids total de l'alliage, avantageusement inférieure à 4% en poids, de préférence inférieure à 3% en poids, plus préférentiellement inférieure à 2% en poids, en particulier inférieure à 1% en poids, plus particulièrement inférieure à 0,5% en poids sur base du poids total du matériau **M1**. Le matériau **M1** peut également comprendre du cuivre dans une teneur inférieure à 50% en poids, avantageusement inférieure à 45% en poids, de préférence inférieure à 40% en poids, plus préférentiellement inférieure à 35% en poids, en

particulier inférieure à 30% en poids, plus particulièrement inférieure à 25% en poids de cuivre sur base du poids total du matériau **M1**.

Selon un mode de réalisation préféré, ladite couche intermédiaire a une épaisseur comprise entre 0,1 et 50 mm. De préférence, ladite couche intermédiaire peut avoir une épaisseur comprise entre 0,5 et 40 mm, de préférence entre 1 et 30 mm, plus préférentiellement entre 1 et 25 mm. Selon un mode de réalisation préféré, ladite couche intermédiaire 22 est disposée entre ladite couche intérieure 21, en contact avec les réactifs, et ladite couche isolante 23 (Figure 4). Ladite couche intermédiaire 22 peut être faite d'un matériau **M1'**. Selon un mode de réalisation préféré, le matériau **M1'** comprend au moins 70% en poids de fer, avantageusement au moins 75% en poids, de préférence au moins 80% en poids, plus préférentiellement au moins 85% en poids, en particulier au moins 90% en poids, plus particulièrement au moins 95% en poids de fer sur base du poids total du matériau **M1'**. Le matériau **M1'** peut également comprendre moins de 2% en poids de carbone, avantageusement moins de 1,5% en poids, de préférence moins de 1% en poids, plus préférentiellement moins de 0,75% en poids, en particulier moins de 0,5% en poids, plus particulièrement moins de 0,2% en poids, de manière privilégiée moins de 0,1% en poids sur base du poids total du matériau **M1'**. Plus particulièrement, le matériau **M1'** peut comprendre entre 0,01 et 0,2% en poids de carbone sur base du poids total du matériau **M1'**. Le matériau **M1'** peut également comprendre moins de 2% en poids de molybdène, avantageusement moins de 1,5% en poids, de préférence moins de 1,25% en poids, plus préférentiellement moins de 1% en poids de molybdène sur base du poids total du matériau **M1'**. Plus particulièrement, le matériau **M1'** peut comprendre entre 0,1 et 1% en poids de molybdène sur base du poids total du matériau **M1'**. Le matériau **M1'** peut également comprendre moins de 5% en poids de chrome, avantageusement moins de 4% en poids, de préférence moins de 3% en poids, plus préférentiellement moins de 2% en poids, en particulier moins de 1% en poids de chrome sur base du poids total du matériau **M1'**. Plus particulièrement, le matériau **M1'** peut comprendre entre 0,5 et 2% en poids de chrome sur base du poids total du matériau **M1'**. Le matériau **M1'** peut également comprendre moins de 2% en poids de silicium, avantageusement moins de 1,5% en poids, de préférence moins de 1,25% en poids, plus préférentiellement moins de 1% en poids de silicium sur base du poids total du matériau **M1'**. Plus particulièrement, le matériau **M1'** peut comprendre entre 0,1 et 1,5 % en poids de silicium sur base du poids total du matériau **M1'**. Le matériau **M1'** peut également comprendre moins de 2% en poids de manganèse, avantageusement moins de 1,5% en poids, de préférence moins de 1,25% en poids, plus préférentiellement moins de 1% en poids de

manganèse sur base du poids total du matériau **M1'**. Plus particulièrement, le matériau **M1'** peut comprendre entre 0,1 et 1% en poids de manganèse sur base du poids total du matériau **M1'**.

De préférence, ladite couche isolante est faite d'un matériau calorifuge **M2**. Ledit matériau calorifuge **M2** est sélectionné parmi le groupe consistant en laine de roche, laine de verre, les fibres de silicate, les silicates de calcium-magnésium, les silicates de calcium, les isolants microporeux, le verre cellulaire, la perlite expansée, la vermiculite exfoliée. Les fibres de silicate incluent par exemple les fibres d'aluminosilicates.

En particulier, les parois latérales dudit premier réacteur comprennent une couche faite d'un matériau calorifuge **M2** dont l'épaisseur varie entre 1 mm et 500 mm, de préférence entre 5 mm et 400 mm.

En particulier, les parois latérales dudit second réacteur comprennent une couche faite d'un matériau calorifuge **M2** dont l'épaisseur varie entre 1 mm et 500 mm, de préférence entre 5 mm et 400 mm.

Selon un mode de réalisation préféré, l'acide fluorhydrique et ledit au moins un composé chloré sont mis en contact préalablement à l'entrée de ceux-ci dans ledit réacteur. Le mélange résultant est le mélange **F**. De préférence, ledit au moins un composé chloré est à l'état liquide avant son contact avec l'acide fluorhydrique. Celui-ci est vaporisé par mélange avec l'acide fluorhydrique. Le mélange résultant **F** est alors sous forme gazeuse. En particulier, le mélange entre l'acide fluorhydrique 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 l'acide fluorhydrique ; formant ainsi un mélange **F** 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. Ledit mélange **F** peut optionnellement être chauffé ou refroidi avant son introduction dans le réacteur. Cette étape peut être réalisée par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur pour contrôler la température à l'entrée du réacteur.

Comme mentionné ci-dessus, ledit courant **E** récupéré en sortie du réacteur comprend 2,3,3,3-tétrafluoropropène, HF, HCl, le 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène n'ayant pas réagi et optionnellement 1,1,1,2,2-pentafluoropropane. De préférence, le courant **E** est purifié, de préférence par distillation, pour former un courant **G** comprenant 2,3,3,3-tétrafluoropropène,

HCl et optionnellement 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, et un courant **H** comprenant HF et 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène.

De préférence, ledit courant **E** est distillé dans des conditions suffisantes pour former ledit courant **G** comprenant 2,3,3,3-tétrafluoropropène, HCl et optionnellement 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, et ledit courant **H** 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.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit courant **H** est recyclé en amont du premier lit fixe ou en amont du second lit fixe ou en amont des deux lits catalytiques. Ledit courant **H** peut éventuellement être purifié, en particulier par distillation, avant d'être recyclé.

Selon un mode réalisation préféré, ledit courant **E** récupéré à l'étape iii) est refroidi préalablement à la purification mentionnée ci-dessus. En particulier, ledit courant **E** récupéré à l'étape iii) est refroidi à une température inférieure à 100°C, puis distillé pour former ledit courant **G** comprenant 2,3,3,3-tétrafluoropropène, HCl et optionnellement 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, et ledit courant **H** 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 courant **H** obtenu en pied de colonne de distillation est recyclé à l'étape i) ou à l'étape ii), de préférence à l'étape ii). Ledit courant **E** 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 **E** peut être effectué grâce à un ou une pluralité d'échangeurs de chaleur. Le refroidissement dudit courant **E** 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.

De préférence, le procédé est mis en œuvre en continu et en phase gazeuse.

De préférence, ledit courant **H** recyclé, en amont du premier lit fixe ou en amont du second lit fixe ou en amont des deux lits catalytiques, a une conductivité électrique inférieure à 15 mS/cm, avantageusement 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 dudit courant **H** est mesurée préalablement à son introduction dans le réacteur. De préférence, la conductivité électrique est mesurée lorsque celui-ci est sous forme liquide. De préférence, l'étape i) et/ou l'étape ii) est réalisée en présence d'acide fluorhydrique ayant une conductivité électrique inférieure à 10 mS/cm, de préférence inférieure à 5 mS/cm.

Selon un second aspect de la présente invention, un réacteur adiabatique 1 est fourni. De préférence, ledit réacteur 1 comprend un fond 4, un couvercle 2 et des parois latérales 3 faisant jonction entre le fond 4 et le couvercle 2, un premier lit fixe 5a, un second lit fixe 5b et au moins une canne 6 supportant un ou plusieurs capteurs de température 7a,7b,7b' (Figure 1). De préférence, ledit fond 4, ledit couvercle 2 et lesdites parois latérales 3 comprennent chacun au moins une couche intérieure 21, une couche intermédiaire 22 disposée sur ladite couche intérieure et une couche isolante 23 disposée autour de ladite couche intermédiaire. Lesdites couches intérieure 21, intermédiaire 22 et isolante 23 sont faites respectivement d'un matériau **M1**, **M1'** et **M2** comme décrit ci-dessus. Selon un mode de réalisation préféré, ladite couche isolante 23 peut être recouverte par une couche de base 24. Ainsi, ladite couche isolante 23 est disposée entre ladite couche intermédiaire 22 et ladite couche de base 24 (Figure 4). Ladite couche de base 24 peut être faite d'un matériau **M3**. Ledit matériau **M3** peut être un revêtement métallique réalisé avec des tôles d'aluminium, d'acier inoxydable ou d'acier galvanisé. De préférence, ladite couche de base a une épaisseur comprise entre 0,2 mm et 2 mm. Ladite couche intérieure 21, ladite couche intermédiaire 22, ladite couche isolante 23 et ladite couche de base 22 peuvent être disposées l'une sur l'autre selon des techniques bien connues de l'homme de l'art.

De préférence, le premier lit fixe est disposé au-dessus du second lit fixe. Le flux réactionnel circule du couvercle du réacteur vers le fond du réacteur. Le couvercle du réacteur est équipé d'au moins une entrée apte à permettre l'introduction du flux réactionnel dans le

réacteur. Le fond du réacteur est équipé d'au moins une sortie apte à permettre l'évacuation du flux réactionnel du réacteur.

De préférence, la longueur de ladite au moins une canne 6 est au moins égale à la distance entre l'entrée du premier lit fixe 5a et la sortie du second lit fixe 5b. En particulier, ladite au moins une canne 6 comprend au moins un capteur ou au moins deux capteurs ou au moins 3 capteurs de température, avantageusement au moins 5 capteurs de température, de préférence au moins 7 capteurs de température, en particulier au moins 10 capteurs de température, de manière privilégiée au moins 12 capteurs de température, de manière préférentiellement privilégiée au moins 15 capteurs de température. De préférence, au moins un desdits un ou plusieurs capteurs de température, supporté par ladite au moins une canne, est disposé dans ledit premier lit fixe 5a. En particulier, au moins deux ou trois ou quatre ou cinq ou six ou sept capteurs de température, supporté par ladite au moins une canne, sont disposés dans ledit premier lit fixe 5a. De préférence, au moins un desdits un ou plusieurs capteurs de température, supporté par ladite au moins une canne, est disposé dans ledit second lit fixe 5b. En particulier, au moins deux ou trois ou quatre ou cinq ou six ou sept capteurs de température, supporté par ladite au moins une canne, sont disposés dans ledit second lit fixe 5b. De préférence, chaque canne 6 peut comporter soit un nombre identique, soit un nombre différent de capteurs de température. En particulier, chaque canne peut comporter un capteur de température dans le ciel et/ou dans le fond du réacteur et/ou entre les lits catalytiques (Figure 1, Référence 7b). De même, les capteurs de température 7a, 7b peuvent être répartis à équidistance ou de façon plus ciblée en fonction des besoins de contrôle du profil de température dans le premier ou second lit fixe. De préférence, ledit réacteur peut comprendre au moins deux cannes 6, plus préférentiellement au moins trois cannes 6, en particulier au moins quatre cannes 6. En particulier, ledit réacteur peut comprendre entre 1 et 20 cannes 6, avantageusement entre 2 et 15 cannes 6, de préférence entre 3 et 10 cannes 6. De préférence, au moins un desdits un ou plusieurs capteurs de température, supporté par ladite au moins une canne, est disposé entre le premier et le second lit fixe (Figure 1, Référence 7b').

De préférence, le réacteur 1 est alimenté en flux réactionnel 14,14' par au moins deux lignes d'amenée 13,13' (Figure 1). Au moins une des deux lignes d'amenée (Figure 1, Référence 13') est connectée à la paroi latérale 3 dudit réacteur 1 et disposé entre le premier lit fixe 5a et le second lit fixe 5b. Le réacteur comprend également des lignes d'effluent ou de sortie 15 permettant d'évacuer le flux réactionnel 16 du réacteur (Figure 1). De préférence, les lignes d'amenée ou de sortie du réacteur sont faites de matériau capable de résister également à la

corrosion, par exemple faites du matériau **M1** recouvert d'une couche de matériau **M2** et d'une couche de base faite d'un matériau **M3**. Les lignes d'amenée peuvent être de forme tubulaire. Alternativement, les lignes d'amenée ou de sortie peuvent comprendre une couche intérieure, de préférence faite d'un matériau **M1** tel que décrit ci-dessus, une couche isolante, de préférence faite d'un matériau **M2** tel que décrit ci-dessus, et une couche de base, de préférence faite d'un matériau **M3** tel que décrit ci-dessus. Le réacteur comprend également un ou plusieurs déphlegmateur(s), un ou plusieurs tube(s) plongeur(s), un ou plusieurs dispositif(s) d'introduction des matières premières, une ou plusieurs grille(s) de support et de retenue du catalyseur. Ledit un ou plusieurs déphlegmateur(s) et/ou ledit un ou plusieurs tube(s) plongeur(s) et/ou ledit un ou plusieurs dispositif(s) d'introduction des matières premières et/ou ladite une ou plusieurs grille(s) de support et de retenue du catalyseur peuvent comprendre une couche intérieure, de préférence faite d'un matériau **M1** tel que décrit ci-dessus.

De préférence, ledit premier ou second lit fixe 5a,5b comprend un catalyseur ou un solide inerte ou les deux. Le solide inerte peut être du corindon, du carbure de silicium, des billes ou anneaux de quartz, un garnissage métallique d'un métal **M1** tel que défini dans la présente demande ou des billes de nickel. De préférence, lorsque le lit fixe 5a ou 5b comprend un catalyseur, le solide inerte est disposé respectivement dans la partie supérieure 17 et la partie inférieure 18 du lit fixe 5a ou 5b, ledit catalyseur 19c se trouvant entre les couches de solide inerte 19a et 19b, dans la partie centrale 20 du lit fixe 5a ou 5b. Dans un mode de réalisation alternatif, lorsque le lit fixe 5a ou 5b comprend un catalyseur, le solide inerte est disposé dans la partie supérieure 17 ou dans la partie inférieure 18 du lit fixe 5a ou 5b. Dans un mode de réalisation alternatif, lorsque le lit fixe 5a ou 5b comprend un catalyseur, aucune couche de solide inerte n'est disposée dans le lit fixe 5a ou 5b. Dans un mode de réalisation alternatif, dans lequel le lit fixe 5a ou 5b ne contient pas catalyseur, la partie inférieure 18, la partie centrale 20 et la partie supérieure 17 du lit fixe 5a ou 5b peuvent contenir uniquement du solide inerte. Ce mode de réalisation alternatif peut être mis en œuvre lorsque, par exemple, l'étape i) du procédé selon la présente invention est réalisée en l'absence de catalyseur. Dans ce cas, le corindon permet d'améliorer la distribution des gaz à l'intérieur du réacteur. De préférence, le solide inerte est du corindon ou des billes de nickel.

De préférence, le lit fixe 5a ou 5b contient une couche de catalyseur 19c dans sa partie centrale 20. Dans un mode de réalisation préféré, le catalyseur est réparti de manière homogène dans le lit fixe. La répartition homogène du catalyseur dans le lit fixe permet de minimiser les perturbations dans l'écoulement des gaz et d'éviter les points chauds au sein de la couche de

catalyseur. La présence de points chauds peut conduire à une cristallisation irréversible du catalyseur entrainant une désactivation de celui-ci. Le chargement du lit fixe est réalisé selon la méthode spécifique de chargement dense du catalyseur. Cette méthode est connue de l'homme de l'art. Elle permet d'obtenir une distribution optimale du catalyseur à l'intérieur du réacteur en évitant les renardages (channelling) durant la réaction et l'attrition du catalyseur. De manière générale, la densité massique apparente du catalyseur dans le lit fixe est supérieure à la densité massique théorique de celui-ci. La densité massique apparente est déterminée suivant la norme ASTM D1895.

De préférence, ledit réacteur adiabatique est un réacteur de fluoration en phase gazeuse.

La présente invention permet de mettre en œuvre un procédé de production de 2,3,3,3-tétrafluoropropène avec une quantité de catalyseur plus importante. En outre, la maîtrise et le contrôle de la température de manière radiale et longitudinale permettent de maintenir une conversion et une sélectivité des réactions.

Selon un troisième aspect de l'invention, une installation de fabrication du 2,3,3,3-tétrafluoropropène est fourni. De préférence, l'installation comprend un réacteur adiabatique 101 selon la présente invention ; un premier dispositif d'alimentation en flux réactionnel dudit réacteur connecté au couvercle dudit réacteur ; un second dispositif d'alimentation en flux réactionnel dudit réacteur connecté à la paroi latérale dudit réacteur et disposé entre le premier lit fixe et le second lit fixe ; un dispositif de collecte et de purification du flux de sortie dudit réacteur.

Selon un premier mode de réalisation, le dispositif d'alimentation en flux réactionnel connecté au couvercle dudit réacteur comprend une ligne d'amenée de l'acide fluorhydrique 104, une ligne d'amenée 106 dudit courant **A**, et un dispositif de mélange 107 de l'acide fluorhydrique et du courant **A.** En outre, le dispositif d'alimentation en flux réactionnel connecté à la paroi latérale dudit réacteur dudit réacteur comprend une ligne d'amenée de l'acide fluorhydrique 104 et une ligne d'amenée du courant **C** 105.

Selon un second mode de réalisation, le dispositif d'alimentation en flux réactionnel connecté au couvercle dudit réacteur comprend une ligne d'amenée de l'acide fluorhydrique 104 et une ligne d'amenée dudit courant **C** 105. En outre, le dispositif d'alimentation en flux réactionnel connecté à la paroi latérale dudit réacteur comprend une ligne d'amenée de l'acide fluorhydrique 104, une ligne d'amenée 106 du courant **A** et un dispositif de mélange 107 de l'acide fluorhydrique et du courant **A**

Dans les deux modes de réalisation décrit ci-dessus, ladite installation comprend également un échangeur de chaleur 108 alimenté par le flux de sortie 108' et connecté à une première colonne de distillation 109. De préférence, ladite installation comprend également un compresseur 113 alimenté par le courant issu de ladite première colonne de distillation 109. De préférence, ladite installation comprend une seconde colonne de distillation 114 alimenté par un courant issu du compresseur 113. Ladite seconde colonne de distillation 114 vise à éliminer tout ou partie du HCl présent dans le courant acheminé vers celle-ci. Ladite installation peut également comprendre une pluralité d'autres colonnes de distillation pour purifier le 2,3,3,3-tétrafluoropropène et éliminer des impuretés.

Une installation selon un mode de réalisation particulier de la présente invention est illustrée à la figure 5a et décrit ci-dessous. L'installation comprend un réacteur adiabatique 101 comprend un premier lit fixe 102 et un second lit fixe 103. Le premier lit fixe 102 est disposé au-dessus du second lit fixe 103. Le dispositif d'alimentation en flux réactionnel du réacteur comprend une ligne d'amenée de l'acide fluorhydrique 104 et une ligne d'amenée du courant **A** 106. L'installation comprend également un dispositif de mélange 107 de l'acide fluorhydrique et dudit courant **A**. Le dispositif de mélange est de préférence un mélangeur statique. Ainsi, l'acide fluorhydrique et ledit courant **A** sont mélangés, pulvérisés et vaporisés dans ledit dispositif de mélange 104 avant d'être introduits dans ledit réacteur 101 entre le premier lit fixe 102 et le second lit fixe 103. Le dispositif d'alimentation en flux réactionnel du réacteur comprend une ligne d'amenée de l'acide fluorhydrique 104, au moins une ligne d'amenée 105 du courant **C**. De préférence, le flux 108' collecté en sortie du réacteur comprend 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène, HF, HCl, 2,3,3,3-tétrafluoropropène et optionnellement 1,1,1,2,2-pentafluoropropane. L'échangeur de chaleur 108 est apte à refroidir le flux de sortie 108' pour former un courant refroidi. Le flux de sortie 108' est acheminé vers un dispositif de refroidissement 108 pour être refroidi à une température de 0°C à 70°C avant d'être introduit dans une colonne de distillation 109 via une conduite 110. La colonne de distillation 109 est configurée de sorte à permettre la séparation entre d'un côté l'acide chlorhydrique, 2,3,3,3-tetrafluoropropène et optionnellement 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, et d'un autre côté l'acide fluorhydrique et 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène. Le courant d'HF et de 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène est récupéré en pied de colonne de distillation 109 et recyclé par la conduite 112 vers le réacteur 101, de préférence le courant est recyclé en amont du premier lit fixe. Le courant comprenant le 2,3,3,3-tetrafluoropropène et l'acide chlorhydrique et optionnellement 1,1,1,2,2-pentafluoropropane est récupéré en tête de colonne de distillation 109 pour être

acheminé par une conduite 111 vers un compresseur 113. Le compresseur permet de comprimer le courant comprenant le 2,3,3,3-tetrafluoropropène et l'acide chlorhydrique et optionnellement 1,1,1,2,2-pentafluoropropane à une pression comprise entre 10 et 25 bara. Le courant ainsi comprimé est acheminé vers une seconde colonne de distillation 114. Celle-ci est configurée de sorte à séparer d'un côté le 2,3,3,3-tetrafluoropropène et optionnellement 1,1,1,2,2-pentafluoropropane et de l'autre l'acide chlorhydrique. L'acide chlorhydrique est récupéré est tête de colonne de distillation 114 pour être acheminé vers un dispositif de purification 117 par la conduite 115. Le dispositif de purification 117 de l'acide chlorhydrique est un dispositif connu de l'art antérieur, par exemple de WO 2015/079137. Le 2,3,3,3-tetrafluoropropène et optionnellement 1,1,1,2,2-pentafluoropropane est récupéré en pied de colonne de distillation 114 pour être acheminé par la conduite 116 vers une troisième colonne de distillation 118. La colonne de distillation 118 vise à séparer le 2,3,3,3-tetrafluoropropène du 1,1,1,2,2-pentafluoropropène éventuellement présent dans le flux de sortie 108'. Le 2,3,3,3-tetrafluoropropène est récupéré en tête de colonne de distillation pour être acheminé vers un dispositif de purification 120 par la conduite 119. Le 1,1,1,2,2-pentafluoropropène récupéré en pied de colonne de distillation est recyclé vers le premier réacteur 101 par la conduite 121, de préférence le courant est recyclé en amont du premier lit fixe. Le dispositif de purification 120 comprend notamment un dispositif d'élimination du HF et une ou plusieurs colonnes de distillation apte à purifier le courant comprenant le 2,3,3,3-tetrafluoropropène d'impuretés qu'il pourrait contenir, telles que par exemple le 1,1,1,2,2-pentafluoropropane résiduel et/ou le 1,3,3,3-tetrafluoropropène. Le dispositif d'élimination du HF élimine le HF résiduel qui peut être recyclé vers le premier réacteur 101 (non représenté). Le dispositif d'élimination d'HF peut être apte à permettre la décantation du HF ou l'absorption du HF. Les impuretés résiduelles telles que par exemple le 1,1,1,2,2-pentafluoropropane et/ou le 1,3,3,3-tetrafluoropropène peuvent être éliminées du 2,3,3,3-tétrafluoropropane par distillation, notamment distillation extractive. Les deux courants issus du pied des colonnes de distillation 109 et 118 peuvent être mélangés avant d'être introduit dans le réacteur 101. En outre, avant d'être introduit dans le réacteur 101, la conductivité électrique des deux courants ou du mélange de ceux-ci est mesurée par le conductimètre 122. Ces deux courants recyclés peuvent constitués le courant **C** décrit dans la présente demande.

Une installation selon un mode de réalisation particulier de la présente invention est illustrée à la figure 5b et décrit ci-dessous. L'installation comprend un réacteur adiabatique 101 comprend un premier lit fixe 102 et un second lit fixe 103. Le premier lit fixe 102 est disposé au-

dessus du second lit fixe 103. Le dispositif d'alimentation en flux réactionnel du réacteur comprend une ligne d'amenée de l'acide fluorhydrique 104 et une ligne d'amenée du courant **A** 106. L'installation comprend également un dispositif de mélange 107 de l'acide fluorhydrique et dudit courant **A**. Le dispositif de mélange est de préférence un mélangeur statique. Ainsi, l'acide fluorhydrique et ledit courant **A** sont mélangés, pulvérisés et vaporisés dans ledit dispositif de mélange 104 avant d'être introduits dans ledit réacteur 101 en amont du premier lit fixe 102. Le dispositif d'alimentation en flux réactionnel du réacteur comprend une ligne d'amenée de l'acide fluorhydrique 104, et une ligne d'amenée 105 du courant **C**, toutes deux disposées entre le premier lit fixe et le second lit fixe. De préférence, le flux 108' collecté en sortie du réacteur comprend 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène, HF, HCl, 2,3,3,3-tétrafluoropropène et optionnellement 1,1,1,2,2-pentafluoropropane. L'échangeur de chaleur 108 est apte à refroidir le flux de sortie 108' pour former un courant refroidi. Le flux de sortie 108' est acheminé vers un dispositif de refroidissement 108 pour être refroidi à une température de 0°C à 70°C avant d'être introduit dans une colonne de distillation 109 via une conduite 110. La colonne de distillation 109 est configurée de sorte à permettre la séparation entre d'un côté l'acide chlorhydrique, 2,3,3,3-tetrafluoropropène et optionnellement 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, et d'un autre côté l'acide fluorhydrique et 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène. Le courant d'HF et de 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène est récupéré en pied de colonne de distillation 109 et recyclé par la conduite 112 vers le réacteur 101, de préférence le courant est recyclé en amont du premier lit fixe et entre le premier lit fixe et le second lit fixe, en particulier entre le premier lit catalytique et le second lit catalytique. Le courant comprenant le 2,3,3,3-tetrafluoropropène et l'acide chlorhydrique et optionnellement 1,1,1,2,2-pentafluoropropane est récupéré en tête de colonne de distillation 109 pour être acheminé par une conduite 111 vers un compresseur 113. Le compresseur permet de comprimer le courant comprenant le 2,3,3,3-tetrafluoropropène et l'acide chlorhydrique et optionnellement 1,1,1,2,2-pentafluoropropane à une pression comprise entre 10 et 25 bara. Le courant ainsi comprimé est acheminé vers une seconde colonne de distillation 114. Celle-ci est configurée de sorte à séparer d'un côté le 2,3,3,3-tetrafluoropropène et optionnellement 1,1,1,2,2-pentafluoropropane et de l'autre l'acide chlorhydrique. L'acide chlorhydrique est récupéré est tête de colonne de distillation 115 pour être acheminé vers un dispositif de purification 117 par la conduite 115. Le dispositif de purification 117 de l'acide chlorhydrique est un dispositif connu de l'art antérieur, par exemple de WO 2015/079137. Le 2,3,3,3-tetrafluoropropène et optionnellement 1,1,1,2,2-pentafluoropropane est récupéré en pied de colonne de distillation 114 pour être acheminé par la conduite 116 vers une troisième

colonne de distillation 118. La colonne de distillation 118 vise à séparer le 2,3,3,3-tetrafluoropropène du 1,1,1,2,2-pentafluoropropène éventuellement présent dans le flux de sortie 108'. Le 2,3,3,3-tetrafluoropropène est récupéré en tête de colonne de distillation pour être acheminé vers un dispositif de purification 120 par la conduite 119. Le 1,1,1,2,2-pentafluoropropène récupéré en pied de colonne de distillation est recyclé vers le réacteur 101 par la conduite 121, de préférence le courant est recyclé entre le premier lit fixe et le second lit fixe. Le dispositif de purification 120 comprend notamment un dispositif d'élimination du HF et une ou plusieurs colonnes de distillation apte à purifier le courant comprenant le 2,3,3,3-tetrafluoropropène d'impuretés qu'il pourrait contenir, telles que par exemple le 1,1,1,2,2-pentafluoropropane résiduel et/ou le 1,3,3,3-tetrafluoropropène. Le dispositif d'élimination du HF élimine le HF résiduel qui peut être recyclé vers le premier réacteur 101 (non représenté). Le dispositif d'élimination d'HF peut être apte à permettre la décantation du HF ou l'absorption du HF. Les impuretés résiduelles telles que par exemple le 1,1,1,2,2-pentafluoropropane et/ou le 1,3,3,3-tetrafluoropropène peuvent être éliminées du 2,3,3,3-tétrafluoropropane par distillation, notamment distillation extractive. Les deux courants issus du pied des colonnes de distillation 109 et 118 peuvent être mélangés avant d'être introduit dans le réacteur 101. En outre, avant d'être introduit dans le réacteur 101, la conductivité électrique des deux courants ou du mélange de ceux-ci est mesurée par le conductimètre 122.

Revendications

1. Procédé de production de 2,3,3,3-tétrafluoropropène dans un réacteur adiabatique comprenant un premier lit fixe et un second lit fixe, ledit procédé comprenant les étapes :

i) mise en contact en phase gazeuse en présence ou non d'un catalyseur, d'acide fluorhydrique avec un courant **A** 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 **B** comprenant 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène,

ii) mise en contact en phase gazeuse en présence d'un catalyseur d'un courant **C** comprenant 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène avec de l'acide fluorhydrique pour produire un courant **D** comprenant 2,3,3,3-tétrafluoropropène ; et

iii) récupération en sortie du réacteur d'un courant **E** comprenant 2,3,3,3-tétrafluoropropène, 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène, HCl, HF et optionnellement 1,1,1,2,2-pentafluoropropane ;

caractérisé en ce que

- la température à l'entrée du premier lit fixe est comprise entre 300°C et 400°C et la différence de température longitudinale entre l'entrée du premier lit fixe et la sortie du premier lit fixe est inférieure à 20°C ;
- la température à l'entrée du second lit fixe est comprise entre 300°C et 400°C et la différence de température longitudinale entre l'entrée du second lit fixe et la sortie du second lit fixe est inférieure à 20°C.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que ledit premier lit fixe est disposé au-dessus dudit second lit fixe ; et la température à la sortie du premier lit fixe est supérieure à la température à l'entrée du second lit fixe.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape i) est mise en œuvre dans le premier lit fixe, l'étape ii) est mise en œuvre dans le second lit fixe et le courant **C** est introduit dans le réacteur entre le premier et le second lit fixe.

4. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que la température à l'entrée du premier lit fixe est comprise entre 340°C et 380°C et la température à l'entrée du second lit fixe est comprise entre 330°C et 360°C.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes 1 ou 2 caractérisé en ce que l'étape i) est mise en œuvre dans le second lit fixe, l'étape ii) est mise en œuvre dans le premier lit fixe et le courant A est introduit dans le réacteur entre le premier et le second lit fixe.

6. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que la température à l'entrée du second lit fixe est comprise entre 340°C et 380°C et la température à l'entrée du premier lit fixe est comprise entre 330°C et 360°C.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le ratio molaire HF/2-chloro-3,3,3-trifluoropropène à l'étape ii) ou le ratio molaire entre HF et ledit composé chloré à l'étape i) ou les deux est ajusté de sorte à maintenir la différence de température longitudinale entre l'entrée et la sortie du lit fixe considéré inférieure à 20°C.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le ratio molaire HF/2-chloro-3,3,3-trifluoropropène, à l'étape ii), est supérieur ou égal à 5, avantageusement supérieur ou égal à 10, de préférence supérieur ou égal à 12.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le ratio molaire HF/composé chloré, à l'étape i), est supérieur ou égal à 5, avantageusement supérieur ou égal à 10, de préférence supérieur ou égal à 12.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit réacteur comprend des parois latérales, celles-ci comportant une couche intérieure, une couche intermédiaire disposée sur ladite couche intérieure et une couche isolante disposée sur ladite couche intermédiaire ; et la différence de température radiale entre un point situé au centre du lit fixe considéré et un point situé dans le plan radial au niveau de la couche intérieure de la paroi latérale du réacteur est inférieure à 10°C.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit réacteur comprend des parois latérales, celles-ci comportant une couche intérieure, une couche intermédiaire disposée sur ladite couche intérieure et une couche isolante disposée sur ladite couche intermédiaire ; ladite couche isolante étant faite d'un matériau calorifuge **M2** dont l'épaisseur varie entre 1 mm et 500 mm.

12. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le matériau calorifuge **M2** est sélectionné parmi le groupe consistant en laine de roche, laine de verre, les fibres de silicate, les silicates de calcium-magnésium, les silicates de calcium, les isolants microporeux, le verre cellulaire, la perlite expansée, la vermiculite exfoliée.

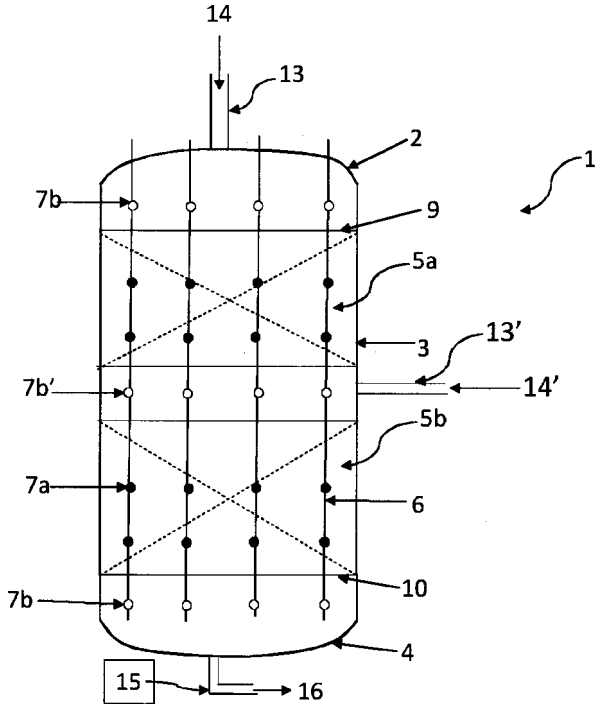


Fig. 1

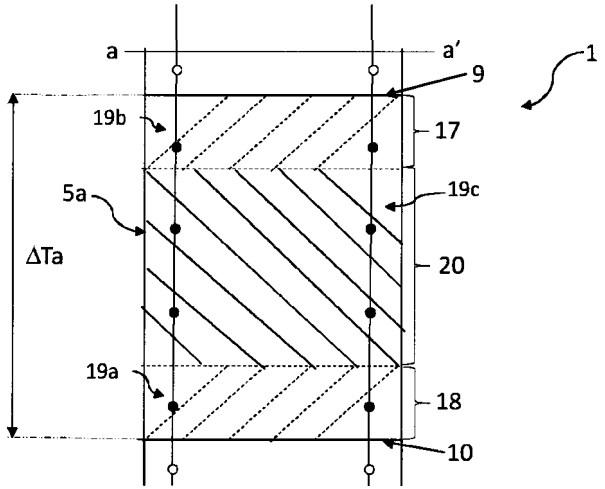


Fig. 2

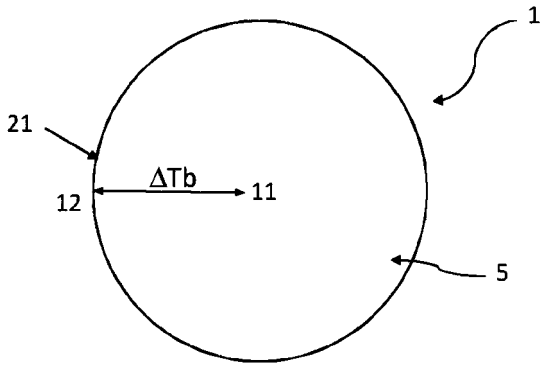


Fig. 3

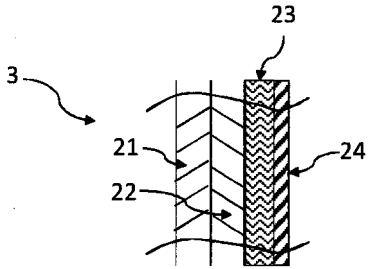


Fig. 4

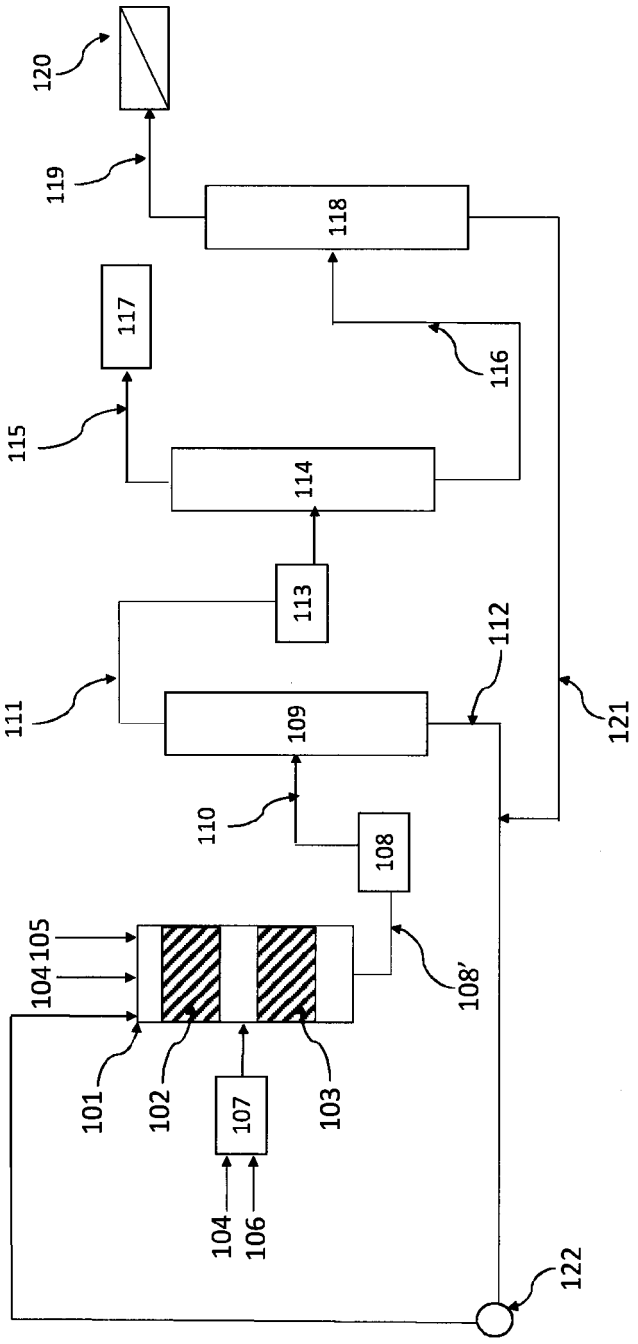

120
119
118
117
116
115
114
113
112
111
109
110
108
108'
105
104
101
102
107
103
104
106
121
122

FIG. 5a

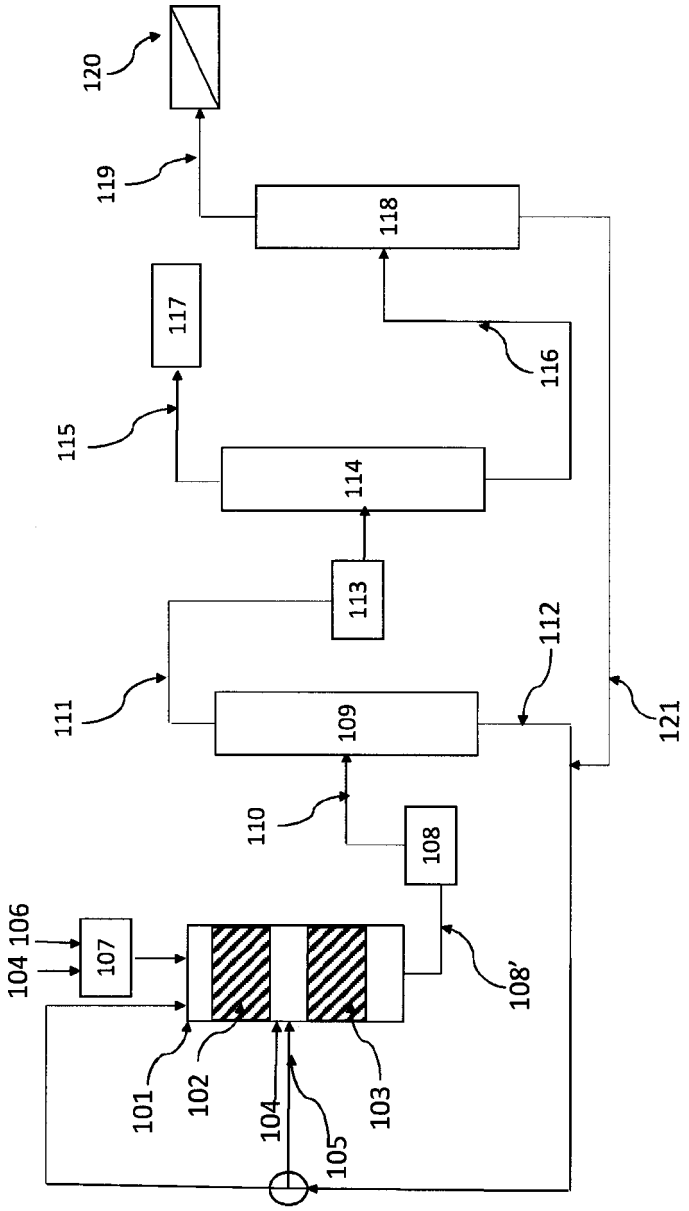

120
119
118
117
116
115
114
113
112
111
109
110
108
108'
107
104 106
101
102
104
105
103
121

FIG. 5b

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 857395
FR 1855109

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	US 2015/203421 A1 (TAKAHASHI KAZUHIRO [JP] ET AL) 23 juillet 2015 (2015-07-23) * alinéas [0050] - [0051]; figure 1; exemples 1-9 *	1-12	C07C21/18 B01J19/24 C07C17/20
X	US 2014/316171 A1 (ELSHEIKH MAHER Y [US] ET AL) 23 octobre 2014 (2014-10-23) * alinéas [0012], [0023], [0037]; revendication 1; figures 2-4 *	1-12	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)

C07C

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
15 avril 2019	Lacombe, Céline

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

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

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

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1855109 FA 857395

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 15-04-2019
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
US 2015203421 A1	23-07-2015	CN 104520259 A	15-04-2015
		EP 2882704 A1	17-06-2015
		JP 5930077 B2	08-06-2016
		JP 2015522521 A	06-08-2015
		US 2015203421 A1	23-07-2015
		WO 2014025065 A1	13-02-2014
US 2014316171 A1	23-10-2014	CA 2743842 A1	27-05-2010
		CA 2892454 A1	27-05-2010
		CN 102216245 A	12-10-2011
		EP 2349957 A1	03-08-2011
		EP 2615078 A1	17-07-2013
		ES 2464874 T3	04-06-2014
		JP 5571681 B2	13-08-2014
		JP 2012509323 A	19-04-2012
		US 2011218369 A1	08-09-2011
		US 2014316171 A1	23-10-2014
		WO 2010059493 A1	27-05-2010

EPO FORM P0465