

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

①1 N° de publication :

3 055 221

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

②1 N° d'enregistrement national :

16 57989

⑤1 Int Cl⁸ : **B 01 J 23/26** (2016.01), B 01 J 27/12, B 01 J 35/02,
C 07 B 39/00, C 07 C 17/093, C 07 C 17/23

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 COMPOSITIONS DE CATALYSEURS D'OXYFLUORURE OU DE FLUORURE DE CHROME,
LEUR PRÉPARATION ET LEUR UTILISATION DANS DES PROCÉDES EN PHASE
GAZEUSE.

②2 Date de dépôt : 29.08.16.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 02.03.18 Bulletin 18/09.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 15.12.23 Bulletin 23/50.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

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

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

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

⑦4 Mandataire(s) : *ARKEMA FRANCE.*

FR 3 055 221 - B1



Compositions de catalyseurs d'oxyfluorure ou de fluorure de chrome, leur préparation et leur utilisation dans des procédés en phase gazeuse

Domaine technique

5 La présente invention se rapporte à des compositions catalytiques d'oxyfluorure ou de fluorure de chrome et leur utilisation dans un procédé en phase gazeuse. La présente invention concerne aussi la préparation desdites compositions catalytiques d'oxyfluorure ou de fluorure de chrome.

10 **Contexte 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 soufflage et monomères pour polymères fonctionnels ou matériaux de départ pour de tels monomères. Des hydrofluorooléfines comme
15 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
20 procédés peuvent être effectués en phase gazeuse ou en phase liquide, en absence ou non de catalyseur.

Les procédés en phase gazeuse sont habituellement effectués en présence de catalyseurs, en particulier en présence de catalyseurs à base de chrome. US 2015/0148571 dévoile un procédé de production d'oléfine contenant du fluor où le catalyseur est de l'oxyde
25 de chrome fortement cristallisé. WO 2005/037431 dévoile une composition catalytique contenant du chrome comprenant $ZnCr_2O_4$ et un oxyde de chrome α cristallin et son utilisation dans un procédé pour modifier la distribution de fluor dans un hydrocarbure halogéné ou pour incorporer du fluor dans un hydrocarbure saturé ou insaturé. WO 2007/019353 dévoile la fabrication de 1,1,1,3,3-pentafluoropropane et 1,1,1,2,3-pentafluoropropane à partir d'un
30 halopropène de formule $CX_3CCl=CClX$ en présence d'un oxyde de chrome α cristallin, où au moins 0,05 % des atomes de chrome dans le réseau de l'oxyde de chrome α sont remplacés par un cuivre divalent. WO 98/10862 dévoile un catalyseur de fluoration à base d'oxyde de chrome III, dans lequel l'oxyde de chrome III est au moins partiellement et peut contenir un atome de

zinc ou un de ses composés. Le catalyseur a été utilisé dans un procédé de fabrication de HFC-134a. Un oxyde fluorochrome ayant une teneur en fluor d'au moins 30 % en poids est également utilisé comme catalyseur dans un procédé de production d'oléfines contenant du fluor comme dévoilé dans EP 2 223 906.

- 5 Il existe également un besoin pour des compositions catalytiques ayant une forte activité (conversion) et/ou sélectivité ainsi que pour des procédés chimiques industriels sur la durée de vie d'un catalyseur.

Résumé de l'invention

- 10 Dans un premier aspect, la présente invention se rapporte à un procédé pour modifier la distribution en fluor d'un composé hydrocarbure en présence d'un catalyseur, où le catalyseur est une composition solide contenant au moins un composant contenant un oxyfluorure ou fluorure de chrome de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où $2r+s$ est supérieur ou égal à 2,9 et inférieur à 6, M est un métal choisi dans une colonne entre 2 et 12 du tableau périodique des éléments, x se situe entre 0,9 et 1, s est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 6 et r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 3, ladite composition solide ayant une cristallinité inférieure à 20 % en poids.

- 15 Dans une réalisation préférentielle, ladite composition solide a une cristallinité inférieure à 15 %, de préférence inférieure à 10 %, plus préférentiellement inférieure à 5 %, idéalement inférieure à 1 % en poids, en particulier ledit composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est amorphe.

20 Dans une réalisation préférentielle, ledit composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$ où M est choisi dans le groupe constitué de Zn, Mg, Co, Mn ou Ni, de préférence Zn ; en particulier x vaut entre 0,9 et 1, de préférence entre 0,9 et 0,999, plus préférentiellement de 0,94 à 0,99.

- 25 Dans une réalisation préférentielle, la composition solide contient au moins un composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome de formule brute CrO_rF_s où $2r+s$ est supérieur ou égal à 3 et inférieur à 6, s est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 6 et r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 3.

- 30 Dans une réalisation préférentielle, ledit composé hydrocarbure est de formule (I) $CX(Y)_2-CX(Y)_m-CH_mXY$ où X et Y représente indépendamment H, F ou Cl et m = 0 ou 1 avec au moins un parmi X ou Y étant Cl ou F.

Dans une réalisation préférentielle, ledit composé hydrocarbure est choisi dans le groupe constitué de tétrachloropropène, chlorotrifluoropropène, pentachloropropane,

dichlorotrifluoropropane, trichlorodifluoropropane, tétrachlorofluoropropane,
 dichlorodifluoropropène, trichlorofluoropropène, tétrafluorochloropropane,
 pentafluoropropane et leur mélanges ; de préférence, le composé hydrocarbure est choisi dans
 le groupe constitué de 2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène (HFCO-1233xf), 2,3-dichloro-1,1,1-
 5 trifluoropropane (HCFC-243db), 1,1,1,2,3-pentachloropropane (HCC-240db), 1,1,2,2,3-
 pentachloropropane (HCC-240aa), 1,1,1,3,3-pentachloropropane (HCC-240fa), 1,1,2,3-
 tétrachloro-1-propène (HCO-1230xa), 2,3,3,3-tétrachloro-1-propène (HCO-1230xf), 1,1,3,3-
 tétrachloro-1-propène (HCO-1230za), 1,3,3,3-tétrachloro-1-propène (HCO-1230zd), 1,1,1,2,2-
 pentafluoropropane (HFC-245cb) et 1-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène (HCFO-1233zd).

10 Dans une réalisation préférentielle, on augmente la teneur en fluor du composé hydrocarbure en faisant réagir ledit composé avec du fluorure d'hydrogène en phase gazeuse en présence de ladite composition solide, le composé hydrocarbure étant un hydrocarbure halogéné saturé ou un hydrocarbure halogéné insaturé ou un hydrocarbure insaturé.

Dans une réalisation préférentielle, on diminue la teneur en fluor du composé hydrocarbure par déshydrofluoration, ledit composé hydrocarbure étant en présence de ladite composition solide, ledit composé hydrocarbure étant un composé hydrocarbure fluoré.

15 Sinon, on diminue la teneur en chlore du composé hydrocarbure par déshydrochloration, ledit composé hydrocarbure étant en présence de ladite composition solide, ledit composé hydrocarbure étant un composé hydrocarbure chloré.

20 Dans une réalisation préférentielle, on modifie la distribution en fluor dans le composé hydrocarbure en isomérisant ledit composé hydrocarbure en présence de ladite composition solide, ledit composé hydrocarbure étant un composé hydrocarbure fluoré.

Dans une réalisation préférentielle, on modifie la distribution en fluor dans le composé hydrocarbure en dismutant ledit composé hydrocarbure dans la phase gazeuse en présence de ladite composition solide, ledit composé hydrocarbure étant un composé hydrocarbure chlorofluoré.

25 Dans une réalisation préférentielle, on diminue la teneur en fluor du composé hydrocarbure en faisant réagir ledit composé hydrocarbure avec du chlorure d'hydrogène dans la phase gazeuse en présence de ladite composition solide, ledit composé hydrocarbure étant un composé hydrocarbure halogéné comprenant au moins un atome de fluor.

30 Dans une réalisation préférentielle, on augmente la teneur en fluor d'un premier composé hydrocarbure en faisant réagir ledit premier composé hydrocarbure avec du fluorure d'hydrogène en phase gazeuse en présence d'une composition solide, le premier composé

hydrocarbure étant un hydrocarbure halogéné saturé ou un hydrocarbure halogéné insaturé ou un hydrocarbure insaturé, et on diminue la teneur en fluor d'un deuxième composé hydrocarbure par déshydrofluoration dudit deuxième composé hydrocarbure en présence de ladite composition solide, ledit deuxième composé hydrocarbure étant un composé hydrocarbure fluoré.

Dans une réalisation préférentielle, on augmente la teneur en fluor d'un premier composé hydrocarbure en faisant réagir ledit composé hydrocarbure avec du fluorure d'hydrogène en phase gazeuse en présence d'une composition solide, le premier composé hydrocarbure étant un hydrocarbure halogéné saturé ou un hydrocarbure halogéné insaturé ou un hydrocarbure insaturé, et on diminue la teneur en fluor d'un deuxième composé hydrocarbure en déshydrochlorant ledit deuxième composé hydrocarbure en présence de ladite composition solide, ledit deuxième composé hydrocarbure étant un composé hydrocarbure fluoré.

Dans une réalisation préférentielle, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,62, s est supérieur ou égal à $[(0,16 r) + 0,52]/0,92$ à condition que s soit supérieur ou égal à 0,76 et inférieur à 6.

Dans une réalisation préférentielle, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute CrO_rF_s , où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,62, s est supérieur ou égal à $[(0,16 r) + 0,52]/0,92$ à condition que s soit supérieur ou égal à 0,76 et inférieur à 6.

Dans une réalisation préférentielle, le composant contenant du fluorure de chrome est CrF_3 , de préférence un CrF_3 amorphe, plus préférentiellement un CrF_3 amorphe anhydre.

Dans une réalisation préférentielle, la composition solide comprend un support choisi dans le groupe constitué du charbon actif, de l'alumine, du fluorure de magnésium et du fluorure d'aluminium.

Dans une réalisation préférentielle, la composition solide a 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 , plus préférentiellement entre 5 et 50 m^2/g , en particulier entre 10 et 50 m^2/g , tout particulièrement entre 15 et 45 m^2/g .

Dans une réalisation préférentielle, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur

à 2,05, s est supérieur ou égal à $[(0,4 r) + 1,3]/0,8$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,90 et inférieur à 6, de préférence de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$ où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 1,75, s est supérieur ou égal à $[(0,56 r) + 1,82]/0,72$ à condition que s soit supérieur ou égal à 2,50 et inférieur à 6, et une surface spécifique entre 10 et 50 m²/g.

5 Dans une réalisation préférentielle, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute CrO_rF_s , où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,05, s est supérieur ou égal à $[(0,4 r) + 1,3]/0,8$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,90 et inférieur à 6, de préférence de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$ où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 1,75, s est supérieur ou égal à $[(0,56 r) + 1,82]/0,72$ à condition que s soit supérieur ou égal à 2,50 et inférieur à 6, et une surface spécifique entre 10 et 50 m²/g.

10 Dans un deuxième aspect de la présente invention, il est produit une composition solide, ladite composition solide comprenant un composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où $2r+s$ est supérieur ou égal à 2,9 et inférieur à 6, M est un métal choisi dans les colonnes 2 à 12 du tableau périodique des éléments, x vaut entre 0,9 et 1, s est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 6 et r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 3, ladite composition solide catalytique ayant une cristallinité inférieure à 20 % en poids.

Dans une réalisation préférentielle, ladite composition solide a une cristallinité inférieure à 15 %, de préférence inférieure à 10 %, plus préférentiellement inférieure à 5 %, idéalement inférieure à 1 % en poids, en particulier ladite composition solide est amorphe.

20 Dans une réalisation préférentielle, ledit composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où M est choisi dans le groupe constitué de Zn, Mg, Co, Mn ou Ni, de préférence Zn ; en particulier x vaut entre 0,9 et 1, de préférence entre 0,9 et 0,999, plus préférentiellement entre 0,94 et 0,99.

25 En particulier, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}F_s$, où M est choisi dans le groupe constitué de Zn, Mg, Co, Mn ou Ni, de préférence Zn ; en particulier x vaut entre 0,9 et 1, de préférence entre 0,9 et 0,999, plus préférentiellement entre 0,94 et 0,99.

30 Dans une autre réalisation, il est produit une composition solide comprenant un composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome de formule brute CrO_rF_s , où $2r+s$ est supérieur ou égal à 3,0 et inférieur à 6, s est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 6 et r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 3, ladite composition catalytique ayant une cristallinité inférieure à 20 % en poids. Dans une réalisation préférentielle, le composant contenant du

chrome est un composant contenant du fluorure de chrome, de préférence CrF_3 , plus préférentiellement CrF_3 amorphe, idéalement CrF_3 amorphe anhydre.

Brève description des illustrations

5 La Figure 1 représente une vue schématique d'un procédé selon une réalisation de la présente invention.

Description détaillée de l'invention

10 Dans un premier aspect de la présente invention, il est fourni un procédé de modification de la distribution en fluor dans un composé hydrocarbure en présence d'un catalyseur. Dans ce procédé, une composition solide comprenant au moins un composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome de formule brute $\text{Cr}_x\text{M}_{(1-x)}\text{O}_r\text{F}_s$, où $2r+s$ est supérieur ou égal à 2,9 et inférieur à 6, M est un métal choisi dans les colonnes 2 à 12 du tableau périodique des éléments, x vaut entre 0,9 et 1, s est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 6 et r est
15 supérieur ou égal à 0 et inférieur à 3, ladite composition solide ayant une cristallinité inférieure à 20 % en poids, est utilisée comme catalyseur.

 On peut utiliser les catalyseurs fournis selon la présente invention pour modifier la distribution en fluor dans des composés hydrocarbures, ces derniers étant des composés hydrocarbures halogénés ou non. On peut modifier la distribution en fluor dans un composé
20 hydrocarbure en augmentant la teneur en fluor du composé hydrocarbure. On peut aussi modifier la distribution en fluor d'un composé hydrocarbure en diminuant la teneur en fluor du composé hydrocarbure et/ou en réarrangeant la position d'atomes de fluor sur les atomes de carbone du composé hydrocarbure.

 La présente invention peut fournir des procédés où on modifie la distribution en fluor
25 dans des composés hydrocarbures contenant entre un et douze atomes de carbone, de préférence des procédés où on modifie la distribution en fluor dans des composés hydrocarbures contenant entre un et six atomes de carbone, en particulier des procédés où on modifie la distribution en fluor dans des composés hydrocarbures contenant trois atomes de carbone, plus particulièrement où on modifie la distribution en fluor dans des composés
30 hydrocarbures halogénés contenant trois atomes de carbone. La présente invention peut fournir des procédés où on augmente la teneur en fluor de composés hydrocarbures contenant entre un et douze atomes de carbone, de préférence des procédés où on augmente la teneur en fluor de composés hydrocarbures contenant entre un et six atomes de carbone, en particulier des

procédés où on augmente la teneur en fluor de composés hydrocarbures contenant trois atomes de carbone, plus particulièrement des procédés où on augmente la teneur en fluor de composés hydrocarbures halogénés contenant trois atomes de carbone. Les procédés de modification de la distribution en fluor de composés hydrocarbures, de préférence de composés hydrocarbures halogénés, incluent la fluoration, la chlorofluoration, l'isomérisation, dismutation, déshydrofluoration et chlorodéfluoration.

Ladite composition solide peut avoir une cristallinité inférieure à 15 %, de préférence inférieure à 10 %, plus préférentiellement inférieure à 5 %, idéalement inférieure à 1 % en poids. En particulier, ledit composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être amorphe. Le terme amorphe se réfère à un solide dans lequel les atomes n'ont pas une structure atomique ordonnée. Les solides amorphes n'ont pas de structures internes répétitives à longue distance, comme on en trouve dans les cristaux. Le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est amorphe quand on ne détecte aucun signal par cristallographie aux rayons X représentatif de formes cristallines (figure de diffraction cristalline).

Le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où M est choisi dans le groupe constitué de Zn, Mg, Co, Mn ou Ni. La quantité de zinc, nickel, cobalt, manganèse ou magnésium peut se situer entre 0,1 et 10 % en moles rapporté à la composition solide, en particulier entre 1 et 6 % en moles rapporté à la composition solide. De préférence, M est du zinc. Plus préférentiellement, la composition solide contient du zinc à hauteur d'entre 0,1 et 10 % en moles rapporté à la composition solide, en particulier à hauteur d'entre 1 et 6 % en moles rapporté à la composition solide. Par conséquent, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être de formule brute $Cr_xZn_{(1-x)}O_rF_s$, où x vaut entre 0,9 et 1, de préférence entre 0,9 et 0,999, plus préférentiellement entre 0,94 et 0,99.

Dans une autre réalisation, la composition solide comprenant un composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être de formule brute CrO_rF_s . Dans ce cas, aucun métal n'est présent dans la matrice du composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome. Alors, dans la formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, $x = 1$ et r et s sont comme définis dans la présente, $2r+s$ étant supérieur ou égal à 3,0 et inférieur à 6.

Les composés hydrocarbures incluent ceux de formule générale $C_hH_aBr_bCl_cF_d$, où h est un entier entre 1 et 6, a est un entier entre 0 et 13, b est un entier entre 0 et 4, c est un entier entre 0 et 13, d est un entier entre 0 et 13, et la somme de a, b, c et d est égale à $2h+2$; ou ceux de formule générale $C_pH_eBr_fCl_gF_h$, où p est un entier entre 2 et 6, e est un entier entre 0 et 10, f

est un entier entre 0 et 2, g est un entier entre 0 et 12, h est un entier entre 0 et 11, et la somme de e, f, g et h est égale à 2p.

De préférence, les composés hydrocarbures incluent ceux de formule générale $C_hH_aCl_cF_d$, où h est un entier entre 2 et 4, a est un entier entre 0 et 9, c est un entier entre 0 et 9, d est un entier entre 0 et 9, et la somme de a, c et d est égal à $2h+2$; ou ceux de formule générale $C_pH_eCl_gF_h$, où p est un entier entre 2 et 4, e est un entier entre 0 et 8, g est un entier entre 0 et 8, h est un entier entre 0 et 7, et la somme de e, f, g et h est égal à 2p.

En particulier, les composés hydrocarbures qui conviennent aux procédés selon la présente invention sont de formule (I) $CX(Y)_2-CX(Y)_m-CH_mXY$, où X et Y représentent indépendamment H, F ou Cl et m = 0 ou 1 avec au moins un parmi X ou Y étant Cl ou F. De préférence, les composés hydrocarbures peuvent être choisis dans le groupe constitué de tétrachloropropène, chlorotrifluoropropène, pentachloropropane, dichlorotrifluoropropane, trichlorodifluoropropane, tétrachlorofluoropropane, dichlorodifluoropropène, trichlorofluoropropène, pentafluoropropane et leurs mélanges.

De préférence, les composés hydrocarbures peuvent être choisis dans le groupe constitué de 2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène (HFCO-1233xf), 2,3-dichloro-1,1,1-trifluoropropane (HCFC-243db), 1,1,1,2,3-pentachloropropane (HCC-240db), 1,1,2,2,3-pentachloropropane (HCC-240aa), 1,1,1,3,3-pentachloropropane (HCC-240fa), 1,1,2,3-tétrachloro-1-propène (HCO-1230xa), 2,3,3,3-tétrachloro-1-propène (HCO-1230xf), 1,1,3,3-tétrachloro-1-propène (HCO-1230za), 1,3,3,3-tétrachloro-1-propène (HCO-1230zd), 1,1,1,2,2-pentafluoropropane (HFC-245cb) et 1-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène (HCFO-1233zd).

De préférence, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,62, s est supérieur ou égal à $[(0,16 r) + 0,52]/0,92$ à condition que s soit supérieur ou égal à 0,76 et inférieur à 6, plus préférentiellement le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,43, s est supérieur ou égal à $[(0,24 r) + 0,78]/0,88$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,14 et inférieur à 6, plus préférentiellement le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,24, s est supérieur ou égal à $[(0,32 r) + 1,04]/0,84$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,52 et inférieur à 6, encore plus préférentiellement le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,05, s est supérieur ou égal à $[(0,4 r) + 1,3]/0,8$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,90

et inférieur à 6, en particulier le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 inférieur à 1,75, s est supérieur ou égal à $[(0,56 r) + 1,82]/0,72$ à condition que s soit supérieur ou égal à 2,50 et inférieur à 6. Plus particulièrement, le composé contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de

5 formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$ comme défini dans la présente et est amorphe, et plus préférentiellement anhydre et amorphe. Le composant contenant du fluorure de chrome peut être $Cr_xM_{(1-x)}F_3$, de préférence un $Cr_xM_{(1-x)}F_3$ amorphe, plus préférentiellement un $Cr_xM_{(1-x)}F_3$ amorphe anhydre.

De préférence, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut

10 être de formule brute CrO_rF_s , où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,62, s est supérieur ou égal à $[(0,16 r) + 0,52]/0,92$ à condition que s soit supérieur ou égal à 0,76 et inférieur à 6, plus préférentiellement le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de

15 formule brute CrO_rF_s , où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,43, s est supérieur ou égal à $[(0,24 r) + 0,78]/0,88$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,14 et inférieur à 6, plus préférentiellement le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de

20 formule brute CrO_rF_s , où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,24, s est supérieur ou égal à $[(0,32 r) + 1,04]/0,84$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,52 et inférieur à 6, encore plus préférentiellement le composé contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de

25 formule brute CrO_rF_s , où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,05, s est supérieur ou égal à $[(0,4 r) + 1,3]/0,8$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,90 et inférieur à 6, en particulier le composé contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute CrO_rF_s où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 1,75, s est supérieur ou égal à $[(0,56 r) + 1,82]/0,72$ à condition que s soit supérieur ou égal à 2,50 et inférieur à 6. En particulier, le composant contenant du fluorure de chrome est CrF_3 , de préférence un CrF_3 amorphe, plus préférentiellement un CrF_3 amorphe anhydre.

La composition solide peut comprendre un support choisi dans le groupe constitué de charbon actif, alumine, graphite, fluorure de magnésium et fluorure d'aluminium. De préférence, la composition solide a une surface spécifique entre 1 et 100 m²/g, de préférence entre 5 et 80 m²/g, plus préférentiellement entre 5 et 70 m²/g, idéalement entre 5 et 50 m²/g,

30 en particulier entre 10 et 50 m²/g, plus particulièrement entre 15 et 45 m²/g.

Un catalyseur encore plus préférentiel est une composition solide comprenant un composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,05, s est supérieur ou égal à $[(0,4 r) + 1,3]/0,8$ à

condition que s soit supérieur ou égal à 1,90 et inférieur à 6, de préférence de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 1,75, s est supérieur ou égal à $[(0,56 r) + 1,82]/0,72$ à condition que s soit supérieur ou égal à 2,50 et inférieur à 6, et une surface spécifique entre 10 et 50 m^2/g . En particulier, la composition solide comprend un

5 composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}F_3$ et ayant une surface spécifique entre 10 et 50 m^2/g . Plus particulièrement, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est amorphe. Encore plus particulièrement, M est du zinc.

Un catalyseur encore plus préférentiel est une composition solide comprenant un

10 composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome de formule brute CrO_rF_s , où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,05, s est supérieur ou égal à $[(0,4 r) + 1,3]/0,8$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,90 et inférieur à 6, de préférence de formule brute CrO_rF_s , où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 1,75, s est supérieur ou égal à $[(0,56 r) + 1,82]/0,72$ à condition que s soit supérieur ou égal à 2,50 et inférieur à 6, et une

15 surface spécifique entre 10 et 50 m^2/g . En particulier, la composition solide comprend un composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome de formule CrF_3 et une surface spécifique entre 10 et 50 m^2/g . Plus particulièrement, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est amorphe.

Dans une première réalisation, on augmente la teneur en fluor du composé

20 hydrocarbure en faisant réagir ledit composé avec du fluorure d'hydrogène en présence de ladite composition solide, le composé hydrocarbure étant un hydrocarbure halogéné saturé ou un hydrocarbure halogéné insaturé ou un hydrocarbure insaturé.

Des composés hydrocarbures adéquats comme réactifs de départ pour le procédé de fluoration de cette première réalisation peuvent être des composés hydrocarbures halogénés

25 saturés ou insaturés. Les composés hydrocarbures halogénés saturés incluent ceux de formule générale $C_hH_aBr_bCl_cF_d$, où h est un entier entre 1 et 6, a est un entier entre 0 et 13, b est un entier entre 0 et 4, c est un entier entre 0 et 13, d est un entier entre 0 et 13, et la somme de a , b , c et d est égale à $2h+2$, pourvu que $b+c$ soit au moins égal à 1. De préférence, les composés hydrocarbures halogénés saturés incluent ceux de formule générale $C_hH_aCl_cF_d$, où h est un entier

30 entre 2 to 4, a est un entier entre 0 et 9, c est un entier entre 0 et 9, d est un entier entre 0 et 9, et la somme de a , c et d est égale à $2h+2$. Les composés hydrocarbures insaturés halogénés incluent ceux de formule générale $C_pH_eBr_fCl_gF_h$, où p est un entier entre 2 et 6, e est un entier entre 0 et 11, f est un entier entre 0 et 2, g est un entier entre 0 et 12, h est un entier entre 0 et

11, la somme de f, g et h est d'au moins 1 et la somme de e, f, g et h est égale à 2p. De préférence, les composés hydrocarbures insaturés halogénés incluent ceux de formule générale $C_pH_eCl_gF_h$, où p est un entier entre 2 et 4, e est un entier entre 0 et 8, g est un entier entre 0 et 8, h est un entier entre 0 et 7, et la somme de e, f, g et h est égal à 2p. On peut augmenter la teneur en fluor des composés hydrocarbures saturés halogénés de formule $C_hH_aBr_bCl_cF_d$, des composés hydrocarbures insaturés halogénés de formule $C_pH_eBr_fCl_gF_h$, comme défini plus haut, en faisant réagir lesdits composés hydrocarbures avec HF en phase vapeur en présence d'un catalyseur étant une composition solide comprenant au moins un composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où $2r+s$ est supérieur ou égal à 2,9 et inférieur à 6, M est un métal choisi dans les colonnes 2 à 12 du tableau périodique des éléments, x vaut entre 0,9 et 1, s est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 6 and r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 3, ladite composition solide ayant une cristallinité inférieure à 20 % en poids, avantageusement inférieure à 15 %, préférentiellement inférieure à 10 %, plus préférentiellement inférieure à 5 %, idéalement inférieure à 1 % en poids, en particulier ladite composition solide est amorphe.

Préférentiellement, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,62, s est supérieur ou égal à $[(0,16 r) + 0,52]/0,92$ à condition que s soit supérieur ou égal à 0,76 et inférieur à 6, plus préférentiellement le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,43, s est supérieur ou égal à $[(0,24 r) + 0,78]/0,88$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,14 et inférieur à 6, idéalement le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,24, s est supérieur ou égal à $[(0,32 r) + 1,04]/0,84$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,52 et inférieur à 6, encore plus préférentiellement le composé contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,05, s est supérieur ou égal à $[(0,4 r) + 1,3]/0,8$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,90 et inférieur à 6, en particulier le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 1,75, s est supérieur ou égal à $[(0,56 r) + 1,82]/0,72$ à condition que s soit supérieur ou égal à 2,50 et inférieur à 6. En particulier M est du zinc. Par conséquent, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être de formule brute $Cr_xZn_{(1-x)}O_rF_s$, où x vaut entre 0,9 et 1, de

préférence entre 0,9 et 0,999, plus préférentiellement entre 0,94 et 0,99 ; avec r et s comme définis plus haut.

En particulier, ledit composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est un composant contenant du fluorure de chrome, de préférence CrF_3 , plus préférentiellement un CrF_3 amorphe, idéalement un CrF_3 amorphe anhydre.

Dans une réalisation préférentielle, la composition solide comprend un support choisi dans le groupe constitué de charbon actif, alumine et fluorure d'aluminium. De préférence, la composition solide a 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 .

En particulier, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $\text{Cr}_x\text{M}_{(1-x)}\text{O}_r\text{F}_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,05, s est supérieur ou égal à $[(0,4 r) + 1,3]/0,8$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,90 et inférieur à 6, de préférence de formule brute $\text{Cr}_x\text{M}_{(1-x)}\text{O}_r\text{F}_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 1,75, s est supérieur ou égal à $[(0,56 r) + 1,82]/0,72$ à condition que s soit supérieur ou égal à 2,50 et inférieur à 6, et une surface spécifique entre 10 et 50 m^2/g . En particulier, M est du zinc. Par conséquent, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être de formule brute $\text{Cr}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}_r\text{F}_s$, où x vaut entre 0,9 et 1, de préférence entre 0,9 et 0,999, plus préférentiellement entre 0,94 et 0,99 ; avec r et s comme définis plus haut et avec une surface spécifique entre 10 et 50 m^2/g .

Le procédé selon la première réalisation peut être mené dans un réacteur comprenant un lit catalytique contenant un catalyseur et suivant les conditions opératoires suivantes :

- un rapport molaire HF/composé hydrocarbure entre 1:1 et 150:1, de préférence entre 2:1 et 125:1, plus préférentiellement entre 3:1 et 100:1 ;
- un temps de contact entre 1 et 100 s, de préférence entre 2 et 75 s, en particulier entre 3 et 50 s ;
- une pression entre la pression atmosphérique et 20 bar, de préférence entre 2 et 18 bar, plus préférentiellement entre 3 et 15 bar ;
- une température (du lit catalytique) entre 200 et 450°C, de préférence entre 250 et 400°C, plus préférentiellement entre 280°C et 380°C.

Le procédé peut être mené à bien sur une durée comprise entre 10 et 8000 h, de préférence entre 50 et 5000 h, plus préférentiellement entre 70 et 1000 h.

On peut ajouter un oxydant, comme l'oxygène ou le chlore, en cours de procédé. 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.

5 Le procédé est mené typiquement dans un réacteur tubulaire. Le réacteur et ses lignes d'alimentation associées, lignes d'effluent et appareils associés doivent être construits dans des matériaux résistants au fluorure d'hydrogène et au chlorure d'hydrogène. Les matériaux de construction typiques, bien connus en l'état de l'art de la fluoration, incluent les aciers inox, en particulier de type austénitique, les alliages bien connus à haute teneur en nickel, comme les
10 alliages nickel-cuivre Monel®, les alliages à base de nickel Hastelloy® et les alliages nickel-chrome Inconel®.

La quantité de HF mis à réagir avec les composés hydrocarbures doit être au moins stœchiométrique. La quantité stœchiométrique est basée sur le nombre de substituants H, Br et/ou Cl à remplacer par F en plus d'une mole de HF pour saturer la double liaison carbone-carbone s'il y en a.
15

Des exemples de composés halogénés saturés de formule $C_nH_aBr_bCl_cF_d$ qui peuvent être mis à réagir avec HF en présence des catalyseurs de cette invention incluent CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , $CHCl_3$, CCl_4 , C_2Cl_6 , C_2BrCl_5 , C_2Cl_5F , $C_2Cl_4F_2$, $C_2Cl_3F_3$, $C_2Cl_2F_4$, C_2ClF_5 , C_2HCl_5 , C_2HCl_4F , $C_2HCl_3F_2$, $C_2HCl_2F_3$, C_2HClF_4 , C_2HBrF_4 , $C_2H_2Cl_4$, $C_2H_2Cl_3F$, $C_2H_2Cl_2F_2$, $C_2H_2ClF_3$, $C_2H_3Cl_3$, $C_2H_3Cl_2F$, $C_2H_3ClF_2$,
20 $C_2H_4Cl_2$, C_2H_4ClF , $C_3Cl_6F_2$, $C_3Cl_5F_3$, $C_3Cl_4F_4$, $C_3Cl_3F_5$, C_3HCl_7 , C_3HCl_6F , $C_3HCl_5F_2$, $C_3HCl_4F_3$, $C_3HCl_3F_4$, $C_3HCl_2F_5$, $C_3Cl_2F_6$, $C_3H_2Cl_6$, $C_3H_2BrCl_5$, $C_3H_2Cl_5F$, $C_3H_2Cl_4F_2$, $C_3H_2Cl_3F_3$, $C_3H_2Cl_2F_4$, $C_3H_2ClF_5$, $C_3H_3Cl_5$, $C_3H_3Cl_4F$, $C_3H_3Cl_3F_2$, $C_3H_3Cl_2F_3$, $C_3H_3ClF_4$, $C_3H_4Cl_4$, $C_4Cl_4Cl_4$, $C_4Cl_4Cl_6$, $C_4H_6Cl_6$, $C_4H_5Cl_4F_1$ et $C_6H_4Cl_8$.

Des exemples spécifiques de réactions de fluoration de composés hydrocarbures saturés halogénés qui peuvent être menées à bien dans les conditions décrites ci-dessus en
25 utilisant les catalyseurs de cette invention incluent la conversion du 1,1,2-trichloroéthane ($CHCl_2CH_2Cl$ ou HCC-140) en 1-chloro-2,2-difluoroéthane (CH_2ClCF_2H ou HCFC-142), la conversion du 1,1,1,3,3,3-hexachlorodifluoropropane ($CCl_3CF_2CCl_3$ ou CFC-212ca) en un mélange de 1,1,3-trichloro-1,2,2,3,3-pentafluoropropane ($CCl_2FCF_2CClF_2$ ou CFC-215ca) et de 1,3-dichloro-1,1,2,2,3,3-hexafluoropropane ($CClF_2CF_2CClF_2$ ou CFC-216ca), la conversion du
30 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane ($CCl_3CH_2CCl_3$ ou HCC-230fa) en 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane ($CF_3CH_2CClF_2$ ou HCFC-235fa) et 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane ($CF_3CH_2CF_3$ ou HFC-236fa), la conversion du 1,1,1,3,3-pentachloropropane ($CCl_3CH_2CHCl_2$ ou HCC-240fa) en un mélange de 1,1,1,3,3-pentafluoropropane ($CHF_2CH_2CF_3$ ou HFC-245fa), 1-chloro-3,3,3-

trifluoro-1-propène ($\text{CHCl}=\text{CHCF}_3$ ou HFO-1233zd) et 1,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ ou HFO-1234ze), la conversion du 2,2,3-trichloro-1,1,1,3,3-pentafluoropropane ($\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$ ou CFC-215aa) en un mélange de 1,1,1,3,3,3-hexachlorodifluoropropane ($\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ ou CFC-212ca) et 2-chloro-1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (CF_3CClF_3 ou CFC-217ba), la conversion du

5 1,1,1,3,3,3-hexachlorodifluoropropane ($\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ ou CFC-212ca) en 2-chloro-1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (CF_3ClF_3 ou CFC-217ba), la conversion d'un mélange contenant du 1,1-dichloro-2,2,3,3,3-pentafluoropropane ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ ou HCFC-225ca) et 1,3-dichloro-1,2,2,3,3-pentafluoropropane ($\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ ou HCFC-225cb) en un mélange de 1-chloro-1,2,2,3,3,3-hexafluoropropane ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHClF}$ ou HCFC-226ca) et 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoropropane

10 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$ ou HFC-227ca), la conversion du 1,1,1,2,3-pentachloropropane ($\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ ou HCC-240db) en 2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène ($\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ ou HFO-1233xf), la conversion du 1,1,2,2,3-pentachloropropane ($\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ou HCC-240aa) en 2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène ($\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ ou HFO-1233xf), la conversion du 1,1,1,2,3-pentachloropropane ($\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ ou HCC-240db) en 2,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ou HFO-1234yf), la

15 conversion du 1,1,2,2,3-pentachloropropane ($\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ou HCC-240aa) en 2,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ou HFO-1234yf), la conversion du 1,1,1,3,3-pentachloropropane ($\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ ou HCC-240fa) en 1,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ ou HFO-1234ze), en particulier la conversion du 1,1,1,2,3-pentachloropropane ($\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ ou HCC-240db) en 2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène ($\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ ou HFO-1233xf), la conversion du 1,1,2,2,3-

20 pentachloropropane ($\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ou HCC-240aa) en 2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène ($\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ ou HFO-1233xf), la conversion du 1,1,1,2,3-pentachloropropane ($\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ ou HCC-240db) en 2,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ou HFO-1234yf), la conversion du 1,1,2,2,3-pentachloropropane ($\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ou HCC-240aa) en 2,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ou HFO-1234yf), la conversion du 1,1,1,3,3-pentachloropropane ($\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ ou

25 HCC-240fa) en 1,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ ou HFO-1234ze), la conversion du 1,1,2-trichloroéthane ($\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ou HCC-140) en 1-chloro-2,2-difluoroéthane ($\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{H}$ ou HCFC-142).

Des exemples de composés insaturés halogénés de formule $\text{C}_p\text{H}_e\text{Br}_f\text{Cl}_g\text{F}_h$ et C_iH_i qui peuvent être mis à réagir avec HF en présence des catalyseurs de cette invention incluent C_2Cl_4 ,

30 C_2BrCl_3 , $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}$, $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2$, C_2ClF_3 , C_2F_4 , C_2HCl_3 , C_2HBrCl_2 , $\text{C}_2\text{HCl}_2\text{F}$, C_2HClF_2 , C_2HF_3 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClF}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$, C_2H_4 , C_3H_6 , $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$, $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_4$, C_3HCl_5 , $\text{C}_3\text{H}_2\text{ClF}_3$, $\text{C}_3\text{F}_3\text{HCl}_2$, $\text{C}_3\text{F}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, $\text{C}_3\text{F}_4\text{H}$, ClC_3Cl_6 , $\text{C}_3\text{Cl}_5\text{F}$, $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{F}_2$, $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_3$, $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_4$, C_3ClF_5 , C_3HF_5 , $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$, C_3F_6 , C_4Cl_8 , $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{F}_6$, C_4ClF_7 , $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_6$, et C_4HClF_6 .

Des exemples spécifiques de réactions de fluoration de composés hydrocarbures insaturés halogénés qui peuvent être menées à bien en utilisant les catalyseurs de cette invention incluent la conversion du 1,2-dichloroéthylène ($\text{CHCl}=\text{CClH}$ ou HCO-1130) en 1-chloro-2,2-difluoroéthane ($\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{H}$ ou HCFC-142), la conversion du 1,1,2-trichloro-3,3,3-trifluoro-1-propène ($\text{CCl}_2=\text{CClCF}_3$ ou CFC-1213xa) en un mélange de 2,3-dichloro-1,1,1,3,3-pentafluoropropane ($\text{CF}_3\text{CHClCClF}_2$ ou HCFC-225da), de 2-chloro-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane ($\text{CF}_3\text{CHClCF}_3$ ou HCFC-226da) et/ou de 2-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoro-1-propène ($\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CF}_2$ ou CFC-1215xc), la conversion de l'hexafluoropropène ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ ou CFC-1216yc) en 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane ($\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$ ou HFC-227ea), la conversion du 1,1,3,3,3-pentafluoropropène ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ ou HFO-1225zc) en 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ ou HFC-236fa), la conversion du 1,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ ou HFO-1234ze) en 1,1,1,3,3-pentafluoropropane ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ ou HFC-245fa), la conversion du 2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène ($\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ ou HCFO-1233xf) en 2,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ou HFO-1234yf), la conversion du 1,1,2,3-tétrachloro-1-propène ($\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ ou HCO-1230xa) en 2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène ($\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ ou HCFO-1233xf) ou 2,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ou HFO-1234yf), la conversion du 2,3,3,3-tétrachloro-1-propène ($\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ ou HCO-1230xf) en 2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène ($\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ ou HCFO-1233xf) ou en 2,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ou HFO-1234yf), la conversion du 1-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ ou HCFO-1233zd) ou du 1,1,3,3-tétrachloro-1-propène ($\text{CCl}_2=\text{CHCHCl}_2$ ou HCO-1230za) ou du 1,3,3,3-tétrachloroprop-1-ène ($\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ ou HCO-1230zd) en 1,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ ou HFO-1234ze), en particulier la conversion du 2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène ($\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ ou HCFO-1233xf) en 2,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ou HFO-1234yf), la conversion du 1,1,2,3-tétrachloro-1-propène ($\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ ou HCO-1230xa) en 2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène ($\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ ou HCFO-1233xf) ou en 2,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ou HFO-1234yf), la conversion du 2,3,3,3-tétrachloro-1-propène ($\text{CCl}_3\text{Cl}=\text{CH}_2$ ou HCO-1230xf) en 2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène ($\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ ou HCFO-1233xf) ou en 2,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ou HFO-1234yf), la conversion du 1-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ ou HCFO-1233zd) ou du 1,1,3,3-tétrachloro-1-propène ($\text{CCl}_2=\text{CHCHCl}_2$ ou HCO-1230za) ou du 1,3,3,3-tétrachloroprop-1-ène ($\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ ou HCO-1230zd) en 1,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ ou HFO-1234ze), la conversion du 1,2-dichloroéthylène ($\text{CHCl}=\text{CClH}$ ou HCO-1130) en 1-chloro-2,2-difluoroéthane ($\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{H}$ ou HCFC-142).

Préférentiellement, le composé hydrocarbure est choisi dans le groupe constitué du 2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène (HFCO-1233xf), 1,1,1,2,3-pentachloropropane (HCC-240db), 1,1,2,2,3-pentachloropropane (HCC-240aa), 1,1,2,3-tétrachloro-1-propène (HCO-1230xa), 2,3,3,3-tétrachloro-1-propène (HCO-1230xf), ou leurs mélanges, pour la production du 2,3,3,3-tétrafluoropropène (HFO-1234yf).

Sinon, le composé hydrocarbure est choisi dans le groupe constitué de 1-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène (HCFO-1233zd), 1,1,1,3,3-pentachloropropane (HCC-240fa), 1,1,3,3-tétrachloro-1-propène (HCO-1230za), 1,3,3,3-tétrachloro-1-propène (HCO-1230zd), ou leurs mélanges pour la production du 1,3,3,3-tétrafluoropropène (HFO-1234ze).

Dans une deuxième réalisation, on diminue la teneur en fluor du composé hydrocarbure en déshydrofluorant ledit composé hydrocarbure en présence de ladite composition solide, ledit composé hydrocarbure étant un composé hydrocarbure fluoré.

Les composés hydrocarbures fluorés convenant comme matières premières au procédé de déshydrofluoration de cette invention sont typiquement saturés. Les composés hydrocarbures saturés halogénés incluent ceux de formule générale $C_nH_aF_d$, où n est un entier entre 2 et 6, a est un entier entre 1 et 13, d est un entier entre 1 et 13, et la somme de a et d est égale à $2n+2$. On peut diminuer la teneur en fluor des composés saturés de formule $C_nH_aF_d$ en présence d'un catalyseur étant une composition solide comprenant au moins un composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où $2r+s$ est supérieur ou égal à 2,9 et inférieur à 6, M est un métal choisi dans les colonnes 2 à 12 du tableau périodique des éléments, x vaut entre 0,9 et 1, s est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 6 et r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 3, ladite composition solide ayant une cristallinité inférieure à 20 % en poids, avantageusement inférieure à 15 %, de préférence inférieure à 10 %, plus préférentiellement inférieure à 5 %, idéalement inférieure à 1 % en poids, en particulier ladite composition solide est amorphe. En particulier, M est du zinc.

Préférentiellement, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,62, s est supérieur ou égal à $[(0,16 r) + 0,52]/0,92$ à condition que s soit supérieur ou égal à 0,76 et inférieur à 6, plus préférentiellement le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,43, s est supérieur ou égal à $[(0,24 r) + 0,78]/0,88$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,14 et inférieur à 6, idéalement le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$ où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,24, s est supérieur

ou égal à $[(0,32 r) + 1,04]/0,84$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,52 et inférieur à 6, encore plus idéalement le composé contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,05, s est supérieur ou égal à $[(0,4 r) + 1,3]/0,8$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,90 et inférieur à 6, en particulier le composé contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 1,75, s est supérieur ou égal à $[(0,56 r) + 1,82]/0,72$ à condition que s soit supérieur ou égal à 2,50 et inférieur à 6. En particulier, M est du zinc. Par conséquent, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être de formule brute $Cr_xZn_{(1-x)}O_rF_s$, où x vaut entre 0,9 et 1, de préférence entre 0,9 et 0,999, plus préférentiellement entre 0,94 et 0,99 ; avec r et s comme définis plus haut.

En particulier, ledit composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est un composé contenant du fluorure de chrome, de préférence CrF_3 , plus préférentiellement un CrF_3 amorphe, idéalement un CrF_3 amorphe anhydre.

Dans une réalisation préférentielle, la composition solide contient un support choisi dans le groupe constitué de charbon actif, alumine et fluorure d'aluminium. De préférence, la composition solide a 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 .

En particulier, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,05, s est supérieur ou égal à $[(0,4 r) + 1,3]/0,8$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,90 et inférieur à 6, de préférence de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 1,75, s est supérieur ou égal à $[(0,56 r) + 1,82]/0,72$ à condition que s soit supérieur ou égal à 2,50 et inférieur à 6, et une surface spécifique entre 10 et 50 m^2/g . En particulier, M est du zinc. Par conséquent, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être de formule brute $Cr_xZn_{(1-x)}O_rF_s$, où x vaut entre 0,9 et 1, de préférence entre 0,9 et 0,999, plus préférentiellement entre 0,94 et 0,99 ; avec r et s comme défini ci-dessus et une surface spécifique entre 10 et 50 m^2/g .

Le procédé selon la deuxième réalisation peut être mené dans un réacteur comprenant un lit catalytique contenant un catalyseur et suivant les conditions opératoires suivantes :

- un rapport molaire HF/composé hydrocarbure entre 1:1 et 150:1, de préférence entre 2:1 et 125:1, plus préférentiellement entre 3:1 et 100:1 ;

- un temps de contact entre 1 et 100 s, de préférence entre 2 et 75 s, en particulier entre 3 et 50 s ;
 - une pression entre la pression atmosphérique et 20 bar, de préférence entre 2 et 18 bar, plus préférentiellement entre 3 et 15 bar ;
- 5 - une température (du lit catalytique) entre 200 et 450°C, de préférence entre 250 et 400°C, plus préférentiellement entre 280°C et 380°C.

Le procédé peut être mené à bien sur une durée comprise entre 10 et 8000 h, de préférence entre 50 et 5000 h, plus préférentiellement entre 70 et 1000 h.

10 On peut ajouter un oxydant, comme l'oxygène ou le chlore, en cours de procédé. 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.

15 Le procédé est mené typiquement dans un réacteur tubulaire. Le réacteur et ses lignes d'alimentation associées, lignes d'effluent et appareils associés doivent être construits dans des matériaux résistants au chlorure d'hydrogène. Les matériaux de construction typiques, bien connus en l'état de l'art de la fluoration, incluent les aciers inox, en particulier de type austénitique, les alliages bien connus à haute teneur en nickel, comme les alliages nickel-cuivre Monel®, les alliages à base de nickel Hastelloy® et les alliages nickel-chrome Inconel®.

20 Le produit de la réaction de déshydrofluoration consiste en HF et en le composé hydrocarbure insaturé fluoré résultant de la perte de HF par le réactif initial. Des exemples spécifiques de réactions de déshydrofluoration en phase gazeuse qui peuvent être effectuées en utilisant les catalyseurs de cette invention incluent la conversion du 1,1-difluoroéthane (CHF_2CH_3 ou HFC-152a) en chlorure de vinyle ($\text{CHF}=\text{CH}_2$ ou HFO-1141), la conversion du 1,1,1-trifluoroéthane (CF_3CH_3 ou HFC-143a) en fluorure de vinylidène ($\text{CF}_2=\text{CH}_2$ ou HFO-1132a), la

25 conversion du 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ ou HCFC-133a) en 2-chloro-1,1-difluoroéthylène ($\text{CF}_2=\text{CHCl}$ ou HCFO-1122), la conversion du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ ou HFC-134a) en trifluoroéthylène ($\text{CF}_2=\text{CHF}$ ou HFO-1123), la conversion du 1,1,2,2-tétrafluoroéthane (CHF_2CHF_2 ou HFC-134) en trifluoroéthylène ($\text{CF}_2=\text{CHF}$ ou HFO-1123), la conversion du 1,1,1,2-tétrafluoropropane ($\text{CH}_3\text{CHFCF}_3$ ou HFC-254eb) en 1,1,1-trifluoropropène

30 ($\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ ou HFO-1243zf), la conversion du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ ou HFC-245fa) en 1,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ ou HFO-1234ze), la conversion du 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane ($\text{CHF}_2\text{CHFCF}_3$ ou HFC-236ea) en 1,2,3,3,3-pentafluoropropène ($\text{CHF}=\text{CFCF}_3$ ou HFO-1225ye), la conversion du 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ ou

HFC-236fa) en 1,1,3,3,3-pentafluoropropène ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ ou HFO-1225zc), la conversion du 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFH}_2$ ou HFC-236cb) en 1,2,3,3,3-pentafluoropropène ($\text{CHF}=\text{CFCF}_3$ ou HFO-1225ye), la conversion du 1,1,1,2,2-pentafluoropropane ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ ou HFC-245cb) en 2,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ou HFO-1234yf) et la conversion du 1,1,1,2,3-pentafluoropropane ($\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ ou HFC-245eb) en 2,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ou HFO-1234yf).

En particulier, le composé hydrocarbure halogéné est du 1,1,1,2,2-pentafluoropropane (HFC-245cb) pour la production of 2,3,3,3-tétrafluoropropène (HFO-1234yf). Sinon, le composé hydrocarbure halogéné est du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa) pour la production de 1,3,3,3-tétrafluoropropène (HFO-1234ze).

Dans les procédés selon la première et la deuxième réalisation, la réaction dudit composé hydrocarbure avec du fluorure d'hydrogène peut être effectuée en présence d'oxygène ou de chlore.

Dans une troisième réalisation, on modifie la distribution en fluor dans le composé hydrocarbure en isomérisant ledit composé hydrocarbure en présence de ladite composition solide, ledit composé hydrocarbure étant un composé hydrocarbure fluoré.

Dans une quatrième réalisation, on modifie la distribution en fluor dans le composé hydrocarbure en dismutant ledit composé hydrocarbure en phase gazeuse en présence de ladite composition solide, ledit composé hydrocarbure étant un composé hydrocarbure chlorofluoré.

Les procédés d'isomérisation et de dismutation des troisième et quatrième réalisations sont menées à bien en phase vapeur en présence d'un catalyseur étant une composition solide comprenant au moins un composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome de formule brute $\text{Cr}_x\text{M}_{(1-x)}\text{O}_r\text{F}_s$, où $2r+s$ est supérieur ou égal à 2,9 et inférieur à 6, M est un métal choisi dans les colonnes 2 à 12 du tableau périodique des éléments, x vaut entre 0,9 et 1, s est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 6 et r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 3, ladite composition solide ayant une cristallinité inférieure à 20 %, avantageusement inférieure à 15 %, de préférence inférieure à 10 %, plus préférentiellement inférieure à 5 %, idéalement inférieure à 1 % en poids, en particulier ladite composition solide est amorphe. En particulier, M est du zinc.

Préférentiellement, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être de formule brute $\text{Cr}_x\text{M}_{(1-x)}\text{O}_r\text{F}_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,62, s est supérieur ou égal à $[(0,16r) + 0,52]/0,92$ à condition que s soit supérieur ou égal à 0,76 et inférieur à 6, plus préférentiellement le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure

de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,43, s est supérieur ou égal à $[(0,24 r) + 0,78]/0,88$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,14 et inférieur à 6, idéalement le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,24, s est supérieur ou égal à $[(0,32 r) + 1,04]/0,84$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,52 et inférieur à 6, encore plus idéalement le composé contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,05, s est supérieur ou égal à $[(0,4 r) + 1,3]/0,8$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,90 et inférieur à 6, en particulier le composé contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 1,75, s est supérieur ou égal à $[(0,56 r) + 1,82]/0,72$ à condition que s soit supérieur ou égal à 2,50 et inférieur à 6. En particulier, M est du zinc. Par conséquent, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être de formule brute $Cr_xZn_{(1-x)}O_rF_s$, où x vaut entre 0,9 et 1, de préférence entre 0,9 et 0,999, plus préférentiellement entre 0,94 et 0,99 ; avec r et s comme définis plus haut.

En particulier, ledit composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est un composé contenant du fluorure de chrome, de préférence CrF_3 , plus préférentiellement un CrF_3 amorphe, idéalement un CrF_3 amorphe anhydre.

Dans une réalisation préférentielle, la composition solide comprend un support choisi dans le groupe constitué de charbon actif, alumine et fluorure d'aluminium. De préférence, la composition solide a 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 de 10 à 50 m^2/g , plus particulièrement de 15 à 45 m^2/g .

En particulier, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,05, s est supérieur ou égal à $[(0,4 r) + 1,3]/0,8$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,90 et inférieur à 6, de préférence de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 1,75, s est supérieur ou égal à $[(0,56 r) + 1,82]/0,72$ à condition que s soit supérieur ou égal à 2,50 et inférieur à 6, et une surface spécifique entre 10 et 50 m^2/g . En particulier, M est du zinc. Par conséquent, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être de formule brute $Cr_xZn_{(1-x)}O_rF_s$, où x vaut entre 0,9 et 1, de préférence entre 0,9 et 0,999, plus préférentiellement entre 0,94 et 0,99 ; avec r et s comme définis plus haut et avec une surface spécifique entre 10 et 50 m^2/g .

Les composés hydrocarbures fluorés adéquats comme matières premières pour les procédés d'isomérisation et de dismutation peuvent être saturés ou insaturés. Les composés hydrocarbures fluorés saturés adéquats pour les procédés d'isomérisation et de dismutation incluent ceux de formule générale $C_nH_aBr_bCl_cF_d$, où n est un entier entre 2 et 6, a est un entier entre 0 et 13, b est un entier entre 0 et 4, c est un entier entre 0 et 13, d est un entier entre 1 et 13, et la somme de a, b, c et d est égale à $2n+2$, pourvu que $a+b+c \geq 1$. Les composés hydrocarbures fluorés insaturés adéquats pour les procédés d'isomérisation et de dismutation incluent ceux de formule générale $C_pH_eBr_fCl_gF_h$, où p est un entier entre 2 et 6, e est un entier entre 0 et 11, f est un entier entre 0 et 2, g est un entier entre 0 et 12, h est un entier entre 1 et 11, et la somme de e, f, g et h est égale à $2p$, pourvu que la somme $e+f+g \geq 1$.

On modifie la distribution de fluor d'un composé hydrocarbure fluoré en réarrangeant les substituants H, Br, Cl et F dans la molécule (typiquement un arrangement thermodynamiquement préférentiel) tout en maintenant le même nombre de substituants H, Br, Cl et F, respectivement. Dans la présente, ce procédé est appelé isomérisation.

On modifie la distribution de fluor d'un composé hydrocarbure fluoré en échangeant au moins un substituant F de la matière première hydrocarbure halogéné avec au moins un substituant H, Br et/ou Cl d'une autre molécule de la matière première hydrocarbure halogéné, de manière à donner la formation d'un ou plusieurs composés hydrocarbures halogénés ayant une teneur en fluor réduite par rapport à la matière première hydrocarbure halogéné et un ou plusieurs composés hydrocarbures halogénés ayant une teneur en fluor accrue par rapport à la matière première hydrocarbure halogéné. Dans la présente, ce procédé est appelé dismutation.

Les réactions d'isomérisation et de dismutation peuvent survenir simultanément.

Que l'on effectue une isomérisation, une dismutation ou à la fois une isomérisation et une dismutation, on peut modifier la distribution en fluor de composés saturés de formule $C_nH_aBr_bCl_cF_d$ et/ou de composés insaturés de formule $C_pH_eBr_fCl_gF_h$ en présence d'un catalyseur comme dévoilé plus haut.

Les procédés d'isomérisation et de dismutation sont typiquement menés à bien à des températures entre environ 100°C et 500°C , de préférence entre environ 150°C et environ 400°C . La durée de mise en contact dans le réacteur est typiquement d'environ 1 à environ 120 s, de préférence d'environ 5 à environ 60 s. Les réactions d'isomérisation et de dismutation peuvent être menées à bien en présence d'un gaz inerte, comme l'hélium, l'argon ou l'azote, bien que ce ne soit pas préférentiel. Les réactions d'isomérisation et de dismutation peuvent être menées à bien en présence de HF et HCl.

Préférentiellement, les procédés d'isomérisation peuvent être effectués en utilisant le présent catalyseur et incluent la conversion du 1-chloro-1,1-difluoroéthane ($\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ ou HCFC-142b) en 1-chloro-2,2-difluoroéthane ($\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{H}$ ou HCFC-142), la conversion du 1,3-dichloro-1,2,2,3,3-pentafluoropropane ($\text{CHClCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ ou HCFC-225cb) en 1,1-dichloro-2,2,3,3,3-pentafluoropropane ($\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ou HCFC-225ca), la conversion du 2,2-dichloro-1,1,1,3,3-pentafluoropropane ($\text{CHF}_2\text{CCl}_2\text{CF}_3$ ou HCFC-225aa) en 1,1-dichloro-2,2,3,3,3-pentafluoropropane ($\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ou HCFC-225ca), la conversion du 1,1,1,2,3-pentafluoropropane ($\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ ou HFC-245eb) en 1,1,1,2,2-pentafluoropropane ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ ou HFC-245cb), la conversion du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ ou HFC-245fa) en 1,1,1,2,3-pentafluoropropane ($\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ ou HFC-245eb), la conversion du 1,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ ou HFO-1234ze) en 2,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ou HFO-1234yf), la conversion du 1,1,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CF}_2=\text{CHCHF}_2$ ou HFO-1234zc) en 1,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ ou HFO-1234ze), la conversion du 1-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène ($\text{CHCl}=\text{CHCF}_3$ ou HCFO-1233zd) en 2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène ($\text{CH}_2=\text{CClCF}_3$ ou HCFO-1233xf) et la conversion de l'isomère (Z) des hydrochlorofluorooléfines en isomère (E) des hydrochlorofluorooléfines.

En particulier, les isomères (Z) d'hydrochlorofluorooléfines sont les isomères (Z) des hydrochlorofluoropropènes et hydrochlorofluorobutènes. Des exemples spécifiques incluent la conversion du (Z)-1-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène ($\text{CHCl}=\text{CHCF}_3$ ou HCFO-1233zd(Z)) en (E)-1-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène ($\text{CHCl}=\text{CHCF}_3$ ou HCFO-1233zd(E)), la conversion du (Z)-1,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ ou HFO-1234ze(Z)) en (E)-1,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ ou HFO-1234ze(E)), la conversion du (Z)-1,2,3,3,3-pentafluoropropène ($\text{CHF}=\text{CFCF}_3$ ou HFO-1225ye(Z)) en (E)-1,2,3,3,3-pentafluoropropène ($\text{CHF}=\text{CFCF}_3$ ou HFO-1225ye(E)) et la conversion du (Z)-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butène ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ ou HFO-1336mzz(Z)) en (E)-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butène ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ ou HFO-1336mzz(E)).

Préférentiellement, les procédés de dismutation peuvent être effectués en utilisant le présent catalyseur et incluent la conversion du chlorofluorométhane (CH_2ClF ou HCFC-31) en difluorométhane (CH_2F_2 ou HFC-32) et dichlorométhane (CH_2Cl_2 ou HCC-30), la conversion du 1-chloro-1,1-difluoroéthane (CH_3CClF_2 ou HCFC-142b) en 1,1,1-trifluoroéthane (CH_3CF_3 ou HFC-143a) et 1,1-dichloro-1-fluoroéthane ($\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ ou HCFC-141b), la conversion du 1-chloro-1,2,2,2-tétrafluoroéthane (CF_3CHClF ou HCFC-124) en pentafluoroéthane (CF_3CHF_2 ou HFC-125) et en 2,2-dichloro-1,1,1-trifluoroéthane (CF_3CHCl_2 ou HCFC-123), la conversion du 1,1,3-trichloro-2,2,3,3-tétrafluoropropane ($\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ ou HCFC-224ca) en 1,1-dichloro-2,2,3,3,3-

pentafluoropropane ($\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ou HCFC-225ca) et 1,1,3,3-tétrachloro-1,2,2-trifluoropropane ($\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{F}$ ou HCFC-223ca), la conversion du 1,1,1,3-tétrafluoro-3-chloropropane ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHClF}$ ou HCFC-244fa) en 1,1,1,3,3-pentafluoropropane ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ ou HFC-245fa) et en 1,1,1-trifluoro-3,3-dichloropropane ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ ou HCFC-243fa), la conversion du 1,1,2,3-tétrafluoro-1-chloropropane ($\text{CF}_2\text{ClCHFCH}_2\text{F}$ ou HCFC-244ec) en 1,1,1,2,3-pentafluoropropane ($\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ ou HFC-245eb) et en 1,2,3-trifluoro-1,1-dichloropropane ($\text{CFCl}_2\text{CHFCH}_2\text{F}$ ou HCFC-243ed), la conversion du 1,1,2,2-tétrafluoro-1-chloropropane ($\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CH}_3$ ou HCFC-244cc) en 1,1,1,2,2-pentafluoropropane ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ ou HFC-245cb) et 1,2,2-trifluoro-1,1-dichloropropane ($\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ ou HCFC-243cc), la conversion du 3-chloro-2,3,3-trifluoro-1-propène ($\text{CH}_2=\text{CFCClF}_2$ ou HCFO-1233yf) en 2,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ou HFO-1234yf) et en 3,3-dichloro-2,3-difluoro-1-propène ($\text{CH}_2=\text{CFCFCl}_2$ ou HCFO-1232yf) et la conversion du 3-chloro-1,3,3-trifluoro-1-propène ($\text{CHF}=\text{CHCClF}_2$ ou HCFO-1233ze) en 1,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ ou HFO-1234ze) et 3,3-dichloro-1,3-difluoro-1-propène ($\text{CHF}=\text{CHCl}_2\text{F}$ ou HCFO-1232ze).

Dans une cinquième réalisation, on diminue la teneur en fluor du composé hydrocarbure en faisant réagir ledit composé hydrocarbure avec du chlorure d'hydrogène en phase gazeuse en présence de ladite composition solide, ledit composé hydrocarbure étant un composé hydrocarbure halogéné. Ce procédé est effectué en présence d'un catalyseur étant une composition solide comprenant au moins un composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome de formule brute $\text{Cr}_x\text{M}_{(1-x)}\text{O}_r\text{F}_s$, où $2r+s$ est supérieur ou égal à 2,9 et inférieur à 6, M est un métal choisi dans les colonnes 2 à 12 du tableau périodique des éléments, x vaut entre 0,9 et 1, s est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 6 et r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 3, ladite composition solide ayant une cristallinité inférieure à 20 %, avantageusement inférieure à 15 %, de préférence inférieure à 10 %, plus préférentiellement inférieure à 5 %, idéalement inférieure à 1 % en poids, en particulier, ladite composition solide est amorphe.

Préférentiellement, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être de formule brute $\text{Cr}_x\text{M}_{(1-x)}\text{O}_r\text{F}_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,62, s est supérieur ou égal à $[(0,16 r) + 0,52]/0,92$ à condition que s soit supérieur ou égal à 0,76 et inférieur à 6, plus préférentiellement le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $\text{Cr}_x\text{M}_{(1-x)}\text{O}_r\text{F}_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,43, s est supérieur ou égal à $[(0,24 r) + 0,78]/0,88$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,14 et inférieur à 6, idéalement le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $\text{Cr}_x\text{M}_{(1-x)}\text{O}_r\text{F}_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,24, s est supérieur ou égal à $[(0,32 r) + 1,04]/0,84$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,52 et inférieur à 6,

encore plus idéalement le composé contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,05, s est supérieur ou égal à $[(0,4 r) + 1,3]/0,8$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,90 et inférieur à 6, en particulier le composé contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 1,75, s est supérieur ou égal à $[(0,56 r) + 1,82]/0,72$ à condition que s soit supérieur ou égal à 2,50 et inférieur à 6. Par conséquent, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être de formule brute $Cr_xZn_{(1-x)}O_rF_s$, où x vaut entre 0,9 et 1, de préférence entre 0,9 et 0,999, plus préférentiellement entre 0,94 et 0,99 ; avec r et s comme définis plus haut.

10 En particulier, ledit composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est un composé contenant du fluorure de chrome, de préférence CrF_3 , plus préférentiellement un CrF_3 amorphe, idéalement un CrF_3 amorphe anhydre.

Dans une réalisation préférentielle, la composition solide comprend un support choisi dans le groupe constitué de charbon actif, alumine et fluorure d'aluminium. De préférence, la composition solide a une surface spécifique entre 1 et 100 m^2/g , de préférence de 5 à 80 m^2/g , plus préférentiellement de 5 à 70 m^2/g , idéalement de 5 à 50 m^2/g , en particulier de 10 à 50 m^2/g , plus particulièrement de 15 à 45 m^2/g .

En particulier, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,05, s est supérieur ou égal à $[(0,4 r) + 1,3]/0,8$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,90 et inférieur à 6, de préférence de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 1,75, s est supérieur ou égal à $[(0,56 r) + 1,82]/0,72$ à condition que s soit supérieur ou égal à 2,50 et inférieur à 6, et une surface spécifique entre 10 et 50 m^2/g . Par conséquent, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être de formule brute $Cr_xZn_{(1-x)}O_rF_s$, où x vaut entre 0,9 et 1, de préférence entre 0,9 et 0,999, plus préférentiellement entre 0,94 et 0,99 ; avec r et s comme définis plus haut et avec une surface spécifique entre 10 et 50 m^2/g .

Les composés hydrocarbures fluorés adéquats comme matières premières pour le procédé de cette réalisation peuvent être saturés ou insaturés. Les composés hydrocarbures saturés halogénés adéquats pour les procédés de chlorodéfluoration selon cette invention incluent ceux de formule générale $C_nH_aCl_cF_d$, où n est un entier entre 1 et 6, a est un entier entre 0 et 13, c est un entier entre 0 to 13, d est un entier entre 1 to 13, et la somme de a , c et d est égale à $2n+2$. Les composés hydrocarbures insaturés halogénés adéquats pour les procédés de chlorodéfluoration selon cette invention incluent ceux de formule générale $C_pH_eCl_gF_h$, où p est

un entier entre 2 et 6, e est un entier entre 0 et 11, g est un entier entre 0 et 12, h est un entier entre 1 et 11, et la somme de e, g et h est égale à 2p.

Les réactions de chlorodéfluoration sont menées typiquement à des températures d'environ 250°C à 450°C, de préférence d'environ 300°C à environ 400°C. La durée de mise en contact dans le réacteur est typiquement d'environ 1 à environ 120 s. Bien sûr, des durées de contact d'environ 5 à environ 60 s sont possibles. Les réactions sont idéalement menées à pression atmosphérique ou plus.

Les chlorodéfluorations impliquant des hydrocarbures halogénés saturés sont particulièrement dignes d'intérêt. Le rapport molaire de HCl au composé hydrocarbure halogéné saturé se situe typiquement entre environ 1:1 et environ 100:1, de préférence d'environ 3:1 à environ 50:1, et idéalement d'environ 4:1 à environ 30:1. En général, avec une composition catalytique donnée, plus haute est la température, plus longue est la durée de contact, plus grand est le rapport molaire de HCl au composé hydrocarbure halogéné saturé, et plus importante est la conversion des composés à faible teneur en fluor. On peut équilibrer les variables ci-dessus les unes par rapport aux autres pour maximiser la formation de produits chlorés.

Le produit des réactions de chlorodéfluoration comprend typiquement du HCl et du HF non-réagit, de la matière première non-convertie et des composés hydrocarbures saturés halogénés ayant une teneur en fluor plus faible que la matière première par suite de la substitution d'un ou plusieurs substituants fluor par du chlore.

On peut séparer les produits réactionnels obtenus par les procédés détaillés dans l'une quelconque des cinq premières réalisations par des techniques conventionnelles, comme avec des combinaisons incluant, non-limitativement, lavage, décantation ou distillation. Certains des produits des diverses réalisations de cette invention peuvent former un ou plusieurs azéotropes les uns avec les autres ou avec HF.

Les procédés dévoilés dans la présente invention peuvent inclure, en outre, l'étape de régénération de ladite composition solide en présence d'un flux de régénération comprenant un flux d'air/oxydant. L'oxydant peut être de l'oxygène, de l'air, un mélange d'oxygène et d'azote, du chlore ou un mélange de chlore et d'azote. Quand la régénération est effectuée avec de l'air ou un mélange d'oxygène et d'azote, la proportion d'oxygène peut aller de 5 à 100 % en moles rapporté au mélange d'oxygène et d'azote.

L'étape de régénération peut être effectuée en présence d'un flux de régénération contenant (a) de l'oxygène ou de l'air ou un mélange oxygène/azote ou du chlore et (b) HF.

Avantageusement, le flux de régénération contiendra au moins 1% en moles d'oxygène rapporté au flux total de régénération. La proportion d'oxygène peut aller de 2 à 98 % en moles rapporté à la quantité totale exprimée en moles d'oxygène et HF, et de 20 à 100 % en moles rapporté à la quantité totale exprimée en moles d'oxygène et d'azote.

- 5 L'étape de régénération est menée à bien à une température de 250 à 500°C, de préférence de 300 à 450°C, plus préférentiellement de 350 à 400°C. L'étape de régénération peut être menée à bien avec une durée de contact de 1 à 200 s, de préférence de 1 à 150 s, plus préférentiellement de 5 à 100 s, et pour une durée de 1 à 1500 h, de préférence de 2 à 1000 h, plus préférentiellement de 4 à 500 h, idéalement de 10 à 200 h et en particulier de 15 à 150 h.
- 10 L'étape de régénération peut être menée à bien sous une pression allant de la pression atmosphérique à 20 bar. En particulier, l'étape de régénération peut être menée à bien à une température de 250 à 500°C, avec une durée de contact de 1 à 200 s, pendant 10 à 200 h et sous une pression entre la pression atmosphérique et 20 bar.

Les procédés dévoilés dans la présente invention peuvent comprendre, en outre, l'étape
15 d'activation de ladite composition solide en présence d'un flux d'air/oxydant.

Avant utilisation, il est préférable que le catalyseur soit soumis à une étape d'activation avec de l'air, de l'oxygène ou du chlore et/ou HF. Par exemple, le catalyseur est préférentiellement soumis à une activation avec de l'air ou de l'oxygène, et HF à une température entre 100 et 500°C, de préférence entre 250 et 500°C et en particulier entre 300
20 et 400°C. La durée d'activation est préférentiellement de 1 à 200 h et en particulier de 1 à 50 h. Cette activation peut être suivie d'une étape finale d'activation de fluoration en présence d'un oxydant, HF et de composés hydrocarbures. Le rapport molaire HF/composé hydrocarbure va de 2 à 40, et le rapport molaire oxydant/composé hydrocarbure va de 0,04 à 25. La température de l'étape finale d'activation de fluoration peut aller de 300 à 400°C, de préférence pour une
25 durée de 6 à 100 h.

Sinon, la présente invention peut aussi fournir un procédé de modification de la distribution du chlore dans un composé hydrocarbure en présence d'un catalyseur, caractérisé par l'utilisation comme catalyseur d'une composition solide comprenant au moins un composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$,
30 où $2r+s$ est supérieur ou égal à 2,9 et inférieur à 6, M est un métal choisi dans les colonnes 2 à 12 du tableau périodique des éléments, x vaut entre 0,9 et 1, s est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 6 and r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 3, ladite composition solide ayant une cristallinité inférieure à 20 %. On diminue la teneur en chlore du composé hydrocarbure par

déshydrochloration dudit composé hydrocarbure en présence de ladite composition solide, ledit composé hydrocarbure étant un composé hydrocarbure chloré. Les composés hydrocarbures chlorés adéquats comme matières premières pour le procédé de déshydrochloration sont typiquement saturés. Les composés hydrocarbures chlorés saturés incluent ceux de formule générale $C_nH_aCl_d$, où n est un entier entre 2 et 6, a est un entier entre 1 to 12, d est un entier entre 1 to 13, et la somme de a et d est égale à $2n+2$. On peut diminuer la teneur en fluor des composés saturés de formule $C_nH_aCl_d$ en présence d'un catalyseur étant une composition solide comprenant au moins un composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où $2r+s$ est supérieur ou égal à 3 et inférieur à 6, M est un métal choisi dans les colonnes 2 à 12 du tableau périodique des éléments, x vaut entre 0,9 et 1, s est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 6 et r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 3, ladite composition solide ayant une cristallinité inférieure à 20 %, avantageusement inférieure à 15 %, de préférence inférieure à 10 %, plus préférentiellement inférieure à 5 %, idéalement inférieure à 1 % en poids, en particulier ladite composition solide est amorphe. De préférence, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,62, s est supérieur ou égal à $[(0,16 r) + 0,52]/0,92$ à condition que s soit supérieur ou égal à 0,76 et inférieur à 6, plus préférentiellement le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,43, s est supérieur ou égal à $[(0,24 r) + 0,78]/0,88$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,14 et inférieur à 6, idéalement le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,24, s est supérieur ou égal à $[(0,32 r) + 1,04]/0,84$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,52 et inférieur à 6, encore plus idéalement le composé contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,05, s est supérieur ou égal à $[(0,4 r) + 1,3]/0,8$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,90 et inférieur à 6, en particulier le composé contenant de l'oxyfluorure de chrome ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 1,75, s est supérieur ou égal à $[(0,56 r) + 1,82]/0,72$ à condition que s soit supérieur ou égal à 2,50 et inférieur à 6. Le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être de formule brute $Cr_xZn_{(1-x)}O_rF_s$, où x vaut entre 0,9 et 1, de préférence entre 0,9 et 0,999, plus préférentiellement entre 0,94 et 0,99 ; avec r et s comme définis plus haut.

En particulier, ledit composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est un composé contenant du fluorure de chrome, de préférence CrF_3 , plus préférentiellement un CrF_3 amorphe, idéalement un CrF_3 amorphe anhydre. Dans une réalisation préférentielle, la composition solide comprend un support choisi dans le groupe constitué de charbon actif, alumine et fluorure d'aluminium. De préférence, la composition solide a 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 de 10 à 50 m^2/g , plus particulièrement de 15 à 45 m^2/g . En particulier, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $\text{Cr}_x\text{M}_{(1-x)}\text{O}_r\text{F}_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,05, s est supérieur ou égal à $[(0,4 r) + 1,3]/0,8$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,90 et inférieur à 6, de préférence de formule brute $\text{Cr}_x\text{M}_{(1-x)}\text{O}_r\text{F}_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 1,75, s est supérieur ou égal à $[(0,56 r) + 1,82]/0,72$ à condition que s soit supérieur ou égal à 2,50 et inférieur à 6, et une surface spécifique entre 10 et 50 m^2/g . Le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être de formule brute $\text{Cr}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}_r\text{F}_s$, où x vaut entre 0,9 et 1, de préférence entre 0,9 et 0,999, plus préférentiellement entre 0,94 et 0,99 ; avec r et s comme définis plus haut et une surface spécifique entre 10 et 50 m^2/g .

Le procédé selon cette réalisation alternative peut être mené dans un réacteur comprenant un lit catalytique contenant un catalyseur et suivant les conditions opératoires suivantes :

- durée de contact de 1 à 100 s, de préférence de 2 à 75 s, en particulier de 3 à 50 s ;
- pression entre la pression atmosphérique et 20 bar, de préférence de 2 à 18 bar, plus préférentiellement de 3 à 15 bar ;
- température (du lit catalytique) de 200 à 450°C, de préférence de 250 à 400°C, plus préférentiellement de 280°C à 380°C.

Le procédé peut être effectué pendant une durée de 10 à 8000 h, de préférence de 50 à 5000 h, plus préférentiellement de 70 à 1000 h. Le procédé est mené typiquement dans un réacteur tubulaire. Le réacteur et ses lignes d'alimentation associées, lignes d'effluent et appareils associés doivent être construits dans des matériaux résistants au fluorure d'hydrogène et au chlorure d'hydrogène. Les matériaux de construction typiques, bien connus en l'état de l'art de la fluoration, incluent les aciers inox, en particulier de type austénitique, les alliages bien connus à haute teneur en nickel, comme les alliages nickel-cuivre Monel®, les alliages à base de nickel Hastelloy® et les alliages nickel-chrome Inconel®.

Le produit de la réaction de déshydrochloration consiste en HCl et le composé hydrocarbure fluoré insaturé résultant de la perte de HCl du réactif initial. Des exemples spécifiques de réactions de déshydrochloration en phase vapeur peuvent être effectuées en utilisant les catalyseurs de cette invention incluent la conversion du 1-chloro-2,2-difluoroéthane (CH₂ClCF₂H or HCFC-142) en 1,1-difluoroéthylène (CH₂=CF₂ ou HFO-1132a), la conversion du 1,1,1,3-tétrafluoro-3-chloropropane (CF₃CH₂CHClF ou HCFC-244fa) en 1,3,3,3-tétrafluoropropène (CHF=CHCF₃ ou HFO-1234ze), la conversion du 1,1,1-trifluoro-3,3-dichloropropane (CF₃CH₂CHCl₂ ou HCFC-243fa) en 1-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène (CHCl=CHCF₃ ou HCFO-1233zd), la conversion du 2,3-dichloro-1,1,1-trifluoropropane (CF₃CHClCH₂Cl ou HCFC-243db) en 2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène (CF₃CCl=CH₂ ou HCFO-1233xf), la conversion du 2-chloro-1,1,1,2-tétrafluoropropane (CF₃CFCICH₃ ou HCFC-244bb) en 2,3,3,3-tétrafluoropropène (CF₃CF=CH₂ ou HFO-1234yf) et la conversion du 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-chlorobutane (CF₃CHClCH₂CF₃ ou HFC-346mdf) en 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butène (CF₃CH=CHCF₃ ou HFO-1336mzz). Le procédé de modification de la distribution de chlore dans un composé hydrocarbure peut être mené à bien simultanément avec un procédé de modification de la distribution en fluor dans un autre composé hydrocarbure, par exemple en augmentant ou diminuant la teneur en fluor dans ledit autre composé hydrocarbure comme détaillé plus haut en référence à la première et la deuxième réalisation. Par conséquent, la conversion du 2-chloro-1,1,1,2-tétrafluoropropane (CF₃CFCICH₃ ou HCFC-244bb) en 2,3,3,3-tétrafluoropropène (CF₃CF=CH₂ ou HFO-1234yf) peut être réalisée avec la présente composition solide simultanément avec la conversion du 2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène (CF₃CCl=CH₂ ou HCFO-1233xf) en 2,3,3,3-tétrafluoropropène (CF₃CF=CH₂ ou HFO-1234yf).

Dans une sixième réalisation, on augmente la teneur en fluor d'un premier composé hydrocarbure en faisant réagir ledit premier composé hydrocarbure avec du fluorure d'hydrogène en phase gazeuse en présence d'une composition solide, le premier composé hydrocarbure étant un hydrocarbure halogéné saturé ou un hydrocarbure halogéné insaturé ou un hydrocarbure insaturé et on diminue la teneur en fluor d'un deuxième composé hydrocarbure en déshydrofluorant ledit deuxième composé hydrocarbure en présence de ladite composition solide, ledit deuxième composé hydrocarbure étant un composé hydrocarbure fluoré. Le premier composé hydrocarbure étant un hydrocarbure halogéné saturé ou un hydrocarbure halogéné insaturé ou un hydrocarbure insaturé est défini ci-dessus en référence à la première réalisation. Le deuxième composé hydrocarbure est défini ci-dessus en référence à la deuxième réalisation. La fluoration du premier composé hydrocarbure et la

déshydrofluoration du deuxième composé hydrocarbure sont préférentiellement effectuées simultanément.

La composition solide comprend au moins un composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où $2r+s$ est supérieur ou égal à 2,9 et inférieur à 6, M est un métal choisi dans les colonnes 2 à 12 du tableau périodique des éléments, x vaut entre 0,9 et 1, s est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 6 and r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 3, ladite composition solide ayant une cristallinité inférieure à 20 % en poids, avantageusement inférieure à 15 %, de préférence inférieure à 10 %, plus préférentiellement inférieure à 5 %, idéalement inférieure à 1 % en poids, en particulier ladite composition solide est amorphe.

Préférentiellement, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,62, s est supérieur ou égal à $[(0,16 r) + 0,52]/0,92$ à condition que s soit supérieur ou égal à 0,76 et inférieur à 6, plus préférentiellement le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,43, s est supérieur ou égal à $[(0,24 r) + 0,78]/0,88$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,14 et inférieur à 6, idéalement le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,24, s est supérieur ou égal à $[(0,32 r) + 1,04]/0,84$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,52 et inférieur à 6, encore plus idéalement le composé contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,05, s est supérieur ou égal à $[(0,4 r) + 1,3]/0,8$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,90 et inférieur à 6, en particulier le composé contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 1,75, s est supérieur ou égal à $[(0,56 r) + 1,82]/0,72$ à condition que s soit supérieur ou égal à 2,50 et inférieur à 6. Par conséquent, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être de formule brute $Cr_xZn_{(1-x)}O_rF_s$, où x vaut entre 0,9 et 1, de préférence entre 0,9 et 0,999, plus préférentiellement entre 0,94 et 0,99 ; avec r et s comme définis plus haut.

En particulier, ledit composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est un composé contenant du fluorure de chrome, de préférence CrF_3 , plus préférentiellement un CrF_3 amorphe, idéalement un CrF_3 amorphe anhydre.

Dans une réalisation préférentielle, la composition solide comprend un support choisi dans le groupe constitué de charbon actif, alumine et fluorure d'aluminium. De préférence, la

composition solide a une surface spécifique entre 1 et 100 m²/g, de préférence entre 5 et 80 m²/g, plus préférentiellement entre 5 et 70 m²/g, idéalement entre 5 et 50 m²/g, en particulier de 10 à 50 m²/g, plus particulièrement de 15 à 45 m²/g.

En particulier, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute Cr_xM_(1-x)O_rF_s, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,05, s est supérieur ou égal à [(0,4 r) + 1,3]/0,8 à condition que s soit supérieur ou égal à 1,90 et inférieur à 6, de préférence de formule brute Cr_xM_(1-x)O_rF_s, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 1,75, s est supérieur ou égal à [(0,56 r) + 1,82]/0,72 à condition que s soit supérieur ou égal à 2,50 et inférieur à 6, et avec une surface spécifique entre 10 et 50 m²/g. En particulier, M est du zinc.

Par conséquent, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être de formule brute Cr_xZn_(1-x)O_rF_s, où x vaut entre 0,9 et 1, de préférence entre 0,9 et 0,999, plus préférentiellement entre 0,94 et 0,99 ; avec r et s comme définis plus haut et avec une surface spécifique entre 10 et 50 m²/g.

Le procédé selon la sixième réalisation peut être mené dans un réacteur comprenant un lit catalytique contenant un catalyseur et suivant les conditions opératoires suivantes :

- un rapport molaire HF/composé hydrocarbure de 1:1 à 150:1, de préférence de 2:1 à 125:1, plus préférentiellement de 3:1 à 100:1 ;
- une durée de contact de 1 à 100 s, de préférence de 2 à 75 s, en particulier de 3 à 50 s ;
- une pression entre la pression atmosphérique et 20 bar, de préférence entre 2 et 18 bar, plus préférentiellement entre 3 et 15 bar ;
- une température (du lit catalytique) entre 200 et 450°C, de préférence entre 250 et 400°C, plus préférentiellement entre 280°C et 380°C.

Le procédé peut être mené à bien sur une durée comprise entre 10 et 8000 h, de préférence entre 50 et 5000 h, plus préférentiellement entre 70 et 1000 h.

On peut ajouter un oxydant, comme l'oxygène ou le chlore, en cours de procédé. 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.

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

alliages nickel-cuivre Monel[®], les alliages à base de nickel Hastelloy[®] et les alliages nickel-chrome Inconel[®].

Les produits de la réaction sont ceux détaillés en référence à la première et la deuxième réalisation. En particulier, la composition solide est utile pour la conversion du 1,1,1,2,3-pentachloropropane (CCl₃CHClCH₂Cl ou HCC-240db) en 2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène (CF₃CCl=CH₂ ou HCFO-1233xf) ou la conversion du 1,1,1,2,3-pentachloropropane (CCl₃CHClCH₂Cl ou HCC-240db) en 2,3,3,3-tétrafluoropropène (CF₃CF=CH₂ ou HFO-1234yf) ou la conversion du 2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène (CF₃CCl=CH₂ ou HCFO-1233xf) en 2,3,3,3-tétrafluoropropène (CF₃CF=CH₂ ou HFO-1234yf) et la conversion du 1,1,1,2,2-pentafluoropropane (CF₃CF₂CH₃ ou HFC-245cb) en 2,3,3,3-tétrafluoropropène (CF₃CF=CH₂ ou HFO-1234yf) ou la conversion du 1,1,1,2,3-pentafluoropropane (CF₃CHFCH₂F ou HFC-245eb) en 2,3,3,3-tétrafluoropropène (CF₃CF=CH₂ ou HFO-1234yf). En particulier, la composition solide est utile pour la conversion du 2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène (CF₃CCl=CH₂ ou HCFO-1233xf) en 2,3,3,3-tétrafluoropropène (CF₃CF=CH₂ ou HFO-1234yf) et la conversion du 1,1,1,2,2-pentafluoropropane (CF₃CF₂CH₃ ou HFC-245cb) en 2,3,3,3-tétrafluoropropène (CF₃CF=CH₂ ou HFO-1234yf).

Dans une septième réalisation, on augmente la teneur en fluor d'un premier composé hydrocarbure en faisant réagir ledit premier composé hydrocarbure avec du fluorure d'hydrogène en phase gazeuse en présence d'une composition solide, le premier composé hydrocarbure étant un hydrocarbure halogéné saturé ou un hydrocarbure halogéné insaturé ou un hydrocarbure insaturé et on diminue la teneur en fluor d'un deuxième composé hydrocarbure en déshydrochlorant ledit deuxième composé hydrocarbure en présence de ladite composition solide, ledit deuxième composé hydrocarbure étant un composé hydrocarbure fluoré.

Dans cette réalisation, la composition solide selon la présente invention est utile pour la conversion du 2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène (CF₃CCl=CH₂ ou HCFO-1233xf) en 2,3,3,3-tétrafluoropropène (CF₃CF=CH₂ ou HFO-1234yf) et la conversion du 2-chloro-1,1,1,2-tétrafluoropropane (CF₃CFClCH₃ ou HCFC-244bb) en 2,3,3,3-tétrafluoropropène (CF₃CF=CH₂ ou HFO-1234yf).

La composition solide comprend au moins un composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome de formule brute Cr_xM_(1-x)O_rF_s, où 2r+s est supérieur ou égal à 2,9 et inférieur à 6, M est un métal choisi dans les colonnes 2 à 12 du tableau périodique des éléments, x vaut entre 0,9 et 1, s est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 6 and r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 3, ladite composition solide ayant une cristallinité inférieure à 20 % en poids,

avantageusement inférieure à 15 %, de préférence inférieure à 10 %, plus préférentiellement inférieure à 5 %, idéalement inférieure à 1 % en poids, en particulier ladite composition solide est amorphe.

Préférentiellement, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,62, s est supérieur ou égal à $[(0,16 r) + 0,52]/0,92$ à condition que s soit supérieur ou égal à 0,76 et inférieur à 6, plus préférentiellement le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,43, s est supérieur ou égal à $[(0,24 r) + 0,78]/0,88$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,14 et inférieur à 6, idéalement le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,24, s est supérieur ou égal à $[(0,32 r) + 1,04]/0,84$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,52 et inférieur à 6, encore plus idéalement le composé contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,05, s est supérieur ou égal à $[(0,4 r) + 1,3]/0,8$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,90 et inférieur à 6, en particulier le composé contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 1,75, s est supérieur ou égal à $[(0,56 r) + 1,82]/0,72$ à condition que s soit supérieur ou égal à 2,50 et inférieur à 6. Par conséquent, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être de formule brute $Cr_xZn_{(1-x)}O_rF_s$, où x vaut entre 0,9 et 1, de préférence entre 0,9 et 0,999, plus préférentiellement entre 0,94 et 0,99 ; avec r et s comme définis plus haut.

En particulier, ledit composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est un composé contenant du fluorure de chrome, de préférence CrF_3 , plus préférentiellement un CrF_3 amorphe, idéalement un CrF_3 amorphe anhydre.

Dans une réalisation préférentielle, la composition solide comprend un support choisi dans le groupe constitué de charbon actif, alumine et fluorure d'aluminium. De préférence, la composition solide a 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 de 10 à 50 m^2/g , plus particulièrement de 15 à 45 m^2/g .

En particulier, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,05, s est supérieur ou égal à $[(0,4 r) + 1,3]/0,8$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,90 et inférieur à 6, de préférence de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 1,75, s est

supérieur ou égal à $[(0,56 r) + 1,82]/0,72$ à condition que s soit supérieur ou égal à 2,50 et inférieur à 6, et une surface spécifique entre 10 et 50 m²/g. En particulier, M est du zinc. Par conséquent, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être de formule brute $Cr_xZn_{(1-x)}O_rF_s$, où x vaut entre 0,9 et 1, de préférence entre 0,9 et 0,999, plus
5 préférentiellement entre 0,94 et 0,99 ; avec r et s comme définis plus haut et une surface spécifique entre 10 et 50 m²/g.

Le procédé selon la sixième réalisation peut être mené dans un réacteur comprenant un lit catalytique contenant un catalyseur et suivant les conditions opératoires suivantes :

- un rapport molaire HF/composé hydrocarbure de 1:1 à 150:1, de préférence de 2:1 à 125:1,
10 plus préférentiellement de 3:1 à 100:1 ;
- une durée de contact de 1 à 100 s, de préférence de 2 à 75 s, en particulier de 3 à 50 s ;
- une pression entre la pression atmosphérique et 20 bar, de préférence entre 2 et 18 bar, plus préférentiellement entre 3 et 15 bar ;
- une température (du lit catalytique) entre 200 et 450°C, de préférence entre 250 et 400°C,
15 plus préférentiellement entre 280°C et 380°C.

Le procédé peut être mené à bien sur une durée comprise entre 10 et 8000 h, de préférence entre 50 et 5000 h, plus préférentiellement entre 70 et 1000 h.

Dans un deuxième aspect de la présente invention, il est produit une composition solide, ladite composition solide comprenant un composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure
20 de chrome de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où $2r+s$ est supérieur ou égal à 2,9 et inférieur à 6, M est un métal choisi dans les colonnes 2 à 12 du tableau périodique des éléments, x vaut entre 0,9 et 1, s est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 6 et r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 3, ladite composition solide catalytique ayant une cristallinité inférieure à 20 % en poids.

Dans une réalisation préférentielle, ladite composition solide a une cristallinité
25 inférieure à 15 %, de préférence inférieure à 10 %, plus préférentiellement inférieure à 5 %, idéalement inférieure à 1 % en poids, en particulier ladite composition solide est amorphe.

Dans une réalisation préférentielle, ledit composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où M est choisi dans le groupe constitué de Zn, Mg, Co, Mn ou Ni, de préférence Zn ; en particulier x vaut entre 0,9 et 1, de préférence
30 entre 0,9 et 0,999, plus préférentiellement entre 0,94 et 0,99.

De préférence, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome peut être de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,62, s est supérieur ou égal à $[(0,16 r) + 0,52]/0,92$ à condition que s soit supérieur ou égal à 0,76 et

inférieur à 6, plus préférentiellement le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,43, s est supérieur ou égal à $[(0,24 r) + 0,78]/0,88$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,14 et inférieur à 6, idéalement le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,24, s est supérieur ou égal à $[(0,32 r) + 1,04]/0,84$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,52 et inférieur à 6, encore plus idéalement le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,05, s est supérieur ou égal à $[(0,4 r) + 1,3]/0,8$ à condition que s soit supérieur ou égal à 1,90 et inférieur à 6, en particulier le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 inférieur à 1,75, s est supérieur ou égal à $[(0,56 r) + 1,82]/0,72$ à condition que s soit supérieur ou égal à 2,50 et inférieur à 6. En particulier, dans la formule ci-dessus, M est du zinc et x vaut entre 0,9 et 1, de préférence entre 0,9 et 0,999, plus préférentiellement entre 0,94 et 0,99. De préférence, le composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est amorphe et/ou anhydre.

Dans une réalisation préférentielle, le composant contenant du chrome est un composé contenant du fluorure de chrome, de préférence CrF_3 ou $Cr_xZn_xF_3$, plus préférentiellement un CrF_3 ou $Cr_xZn_xF_3$ amorphe, idéalement un CrF_3 ou $Cr_xZn_xF_3$ amorphe anhydre, où x vaut entre 0,9 et 1, de préférence entre 0,9 et 0,999, plus préférentiellement entre 0,94 et 0,99.

Dans un troisième aspect de la présente invention, il est révélé l'utilisation d'une composition catalytique solide dans un procédé effectué en présence de HF.

Dans un quatrième aspect, la présente invention fournit un procédé de préparation d'une composition catalytique solide selon la présente invention. Ledit procédé comprend :

- (a) une étape réactionnelle comprenant la mise en contact d'un composant oxyde de chrome en présence de fluorure d'hydrogène et d'un composé hydrocarbure halogéné à une température de 200 à 450°C pendant au moins 100 h pour former un composant oxyde de chrome dédié,
- (b) une étape de régénération de l'oxyde de chrome dédié en présence d'un flux gazeux d'un oxydant, de préférence de l'air, à une température de 250 à 500°C pendant au moins 1 h, de préférence au moins pour former un composant oxyde de chrome régénéré,
- (c) la répétition au moins deux fois des étapes (a) et (b) avec l'oxyde chrome régénéré jusqu'à ce que ledit composant oxyde de chrome régénéré soit devenu un composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, dans lequel $2r+s$ est

supérieur ou égal à 2,9 et inférieur à 6, M est un métal choisi dans les colonnes 2 à 12 du tableau périodique des éléments, x vaut entre 0,9 et 1, s est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 6 et r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 3, ladite composition solide ayant une cristallinité inférieure à 20 % en poids. De préférence, ledit composant oxyde de chrome est un composant oxyde de chrome amorphe.

Exemples

Procédé de quantification de la cristallinité :

On détermine la cristallinité en fonction du résultat d'une mesure de cristallographie aux rayons X. Spécifiquement, la cristallinité désigne le rapport déterminé par la comparaison entre la surface des pics de diffraction de tous les plans cristallins de l'échantillon standard avec celle du composant cible contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome, chaque surface étant calculée à partir d'un schéma de diffraction obtenu par mesure de cristallographie aux rayons X dans les mêmes conditions. On a analysé des composants de cristallinité connue pour élaborer une courbe d'étalonnage, à partir de laquelle on peut déterminer la cristallinité du composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome.

Exemples 1 et 2 :

Fluoration du 1,1,1,2,3-pentachloropropane ($\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ ou HCC-240db)

L'équipement consiste en deux réacteurs multitubulaires en série, chaque tube ayant un diamètre interne de 28 mm, fabriqué en alliage INCONEL® alloy 600. La Figure 1 représente le procédé effectué dans les exemples 1 et 2. Le premier réacteur en phase gazeuse 3 est alimenté par du HCC-240db frais via la ligne 2, et facultativement en HF frais via la ligne 1. Le mélange réactionnel 4 qui quitte le réacteur contient HCl, HCFO-1233xf, HF non-réagit, HFO-1234yf et facultativement HFC-245cb. Ce flux réactionnel est séparé par distillation 5 en un premier flux 6 contenant HCl, HFO-1234yf, facultativement avec une petite quantité de HF et des quantités mineures de HFC-245cb et HFO-1233xf. On obtient un deuxième flux plus lourd 7 au fond de la colonne de distillation, qui contient HF, HCFO-1233xf, HFC-245cb. On peut séparer et purifier HFO-1234yf depuis le flux 6 en utilisant des procédés connus.

Le deuxième réacteur 10 est alimenté par le flux 9 qui consiste en le deuxième flux 7, facultativement avec HF frais 8. Le mélange réactionnel 11 qui quitte le réacteur contient HCl, HCFO-1233xf non-réagit, HF non-réagit, HFO-1234yf, HFC-245cb. Ce mélange réactionnel est envoyé directement au premier réacteur sans être soumis à aucune séparation.

Le catalyseur est une masse amorphe d'oxyde de chrome Cr_2O_3 activé par 2 % en poids de zinc, contenant environ 4 % de graphite. Le réacteur est équipé d'un contrôleur de pression et de température. En sortie du réacteur, les produits de la réaction sont lavés à travers un scrubber KOH pour éliminer les hydracides. On prélève plusieurs échantillons pour analyse en ligne par chromatographie en phase gazeuse : entrée du premier réacteur, sortie du premier réacteur, sortie du deuxième réacteur et produit final en tête de la colonne de distillation. Deux analyses CPG différentes sont nécessaires pour détecter la vaste gamme de produits possibles. L'analyse chromatographique est effectuée sur une colonne RTX 200 pour quantifier une large gamme de produits organiques, dimensions 105 m x 0,32 mm x 2 μm . La programmation de la température du four est la suivante : 40°C pendant 10 min, puis pente de 10°C/min jusqu'à 300°C. L'analyse chromatographique est effectuée sur une colonne Shincarbon 2 m x 1,8" pour une quantification et une meilleure séparation des produits les plus légers ainsi que des produits inertes (CO , CO_2 , O_2). La programmation de la température du four est la suivante : 40°C pendant 10 min, puis pente de 10°C/min jusqu'à 300°C.

15

Exemple 1 :

Le catalyseur a été préfluoré avant réaction. La préfluoration a été effectuée en effectuant une réaction de fluoration pendant 100 h dans les conditions suivantes : $T = 350^\circ\text{C}$, $P = 5$ bar avec un rapport molaire HF/organique de 15 à 30, alternativement avec une étape de régénération effectuée avec de l'air à 360°C . On répète les étapes de réaction et régénération. Le catalyseur $\text{Cr}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}_r\text{F}_s$ a été analysé avant utilisation : $s = 1,7$ et $r = 0,7$, $x = 0,97$ et la surface spécifique était d'environ $42 \text{ m}^2/\text{g}$. Le catalyseur est amorphe. La réaction de fluoration est ensuite effectuée à $T = 350^\circ\text{C}$ sous une pression absolue de 5 bar. L'alimentation en HF frais était de 1,6 kg/h, et le flux de composé chloré était proche de 4 kg/h. Le débit de la boucle de recyclage était de 34 kg/h, ce qui donne une durée de contact sur le premier réacteur proche de 15 s. Le rapport molaire HF/organique est compris entre 15 et 20 : il correspond au rapport entre HF et la somme des composés organiques. Les résultats sont reportés dans le Tableau 1 ci-dessous. On obtient de bonnes sélectivités tout au long de la manipulation.

25
30

Exemple 2 :

Le catalyseur a été préfluoré avant réaction. La préfluoration a été effectuée en effectuant une réaction de fluoration pendant 840 h dans les conditions suivantes : $T = 350^\circ\text{C}$, $P = 5$ bar avec un rapport molaire HF/organique de 15 à 30, alternativement avec une étape de régénération

effectuée avec de l'air à 360°C. Le catalyseur $\text{Cr}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}_r\text{F}_s$ a été analysé avant utilisation : $s = 3,0$ et $r = 0,17$, $x = 0,98$ et la surface spécifique était d'environ 22 m^2/g . Le catalyseur est amorphe. La réaction de fluoration est ensuite effectuée à $T = 350^\circ\text{C}$ sous une pression absolue de 5 bar. L'alimentation en HF frais était de 1,7 kg/h, et le flux de composé chloré était proche de 3,9 kg/h.

5 Le débit de la boucle de recyclage était de 34 kg/h, ce qui donne une durée de contact sur le premier réacteur proche de 15 s. Le rapport molaire HF/organique est compris entre 15 et 20 : il correspond au rapport entre HF et la somme des composés organiques. Les résultats sont reportés dans le Tableau 1 ci-dessous. On obtient de bonnes sélectivités tout au long de la manipulation.

10

Durée d'écoulement (h)	Conversion de HCFO-F1233xf dans le réacteur (10) Exemple 1	Durée d'écoulement (h)	Conversion de HCFO-F1233xf dans le réacteur (10) Exemple 2
2,2	70,9 (%)	15,0	73,1 (%)
18,5	56,8 (%)	90,8	69,9 (%)
26,0	50,6 (%)	153,1	66,7 (%)
34,2	52,3 (%)	235,0	62,1 (%)
42,3	47,7 (%)	315,9	57,2 (%)
50,5	42,9 (%)	389,0	50,9 (%)
58,7	42,9 (%)	421,4	47,8 (%)
66,8	39,5 (%)	453,9	42,7 (%)
74,8	35,8 (%)	495,0	37,1 (%)

Tableau 1

Exemple 3 :

Isomérisation du 1,1,1,2,3-pentafluoropropane ($\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ ou HFC-245eb)

15

Le catalyseur utilisé dans cet exemple était un catalyseur commercial de chrome amorphe en vrac. Le catalyseur a été préfluoré avant réaction. La préfluoration a été effectuée par une réaction de fluoration ($\text{R-Cl} + \text{HF} \rightarrow \text{R-F} + \text{HCl}$) pendant 1000 h dans les conditions suivantes : $T = 350^\circ\text{C}$, $P = 3$ bar et HF/organique entre 20 et 30. Le catalyseur CrO_rF_s a été analysé avant utilisation : $s = 1,9$ et $r = 0,54$, la surface spécifique était d'environ 32 m^2/g . Un réacteur à

20 lit fixe Hastelloy C (3/4" x 16") a été chargé avec 23 cm^3 de catalyseur commercial Cr préfluoré en vrac. Le catalyseur a été évalué sous pression atmosphérique à une température de 375°C en utilisant un mélange de HFC-245eb et d'azote (rapport molaire $\text{N}_2/\text{HFC-245eb} = 1,4$). Les conditions d'alimentation correspondent à une durée de contact de 9 s. Le produit organique obtenu depuis le réacteur a été lavé, séché et analysé par chromatographie en phase gazeuse.

On a observé une excellente conversion de HFC-245eb avec une sélectivité prometteuse pour le 1,1,1,2,2-pentafluoropropane ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ ou HFC-245cb).

Exemple 4 :

5 Déshydrofluoration du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ ou HFC-245fa)

On a utilisé le catalyseur de l'exemple 3 pour déshydrofluorer HFC-245fa dans un réacteur similaire à celui décrit à l'exemple 3. 20 cm³ du catalyseur commercial de chrome préfluoré amorphe en vrac. Le catalyseur a été évalué sous pression atmosphérique à une température de 400°C en utilisant un mélange de HFC-245fa et d'air (égal à environ 3 % en volume d'oxygène rapporté au volume de HFC-245fa). Les conditions d'alimentation
10 correspondent à une durée de contact de 40 s. La conversion de HFC-245fa a été supérieure à 90%, avec une excellente sélectivité pour le 1,3,3,3-tétrafluoropropène ($\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ ou HFO-1234ze) (supérieure à 90%).

15 Exemple 5 :

Fluoration du 1,1,2-trichloroéthane ($\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ou HCC-140)

Le catalyseur utilisé dans cet exemple était un catalyseur commercial de chrome amorphe en vrac. Le catalyseur a été préfluoré avant réaction en utilisant un traitement avec HF pur à $T = 350^\circ\text{C}$ jusqu'à obtention du composé désiré. Le catalyseur CrO_xF_y a été analysé avant
20 utilisation : $s = 1,8$ et $r = 0,62$, et la surface spécifique était d'environ 46 m²/g. Un réacteur monotubulaire en Inconel a été chargé avec 40 g de catalyseur Cr prétraité. Le réacteur a été monté à l'intérieur d'une chaudière, et la zone réactionnelle a été maintenue à 225°C. La pression a été maintenue à environ $P = 11$ bar. L'alimentation organique ($\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ou HCC-140), en fluorure d'hydrogène et en chlore a été introduire dans le réacteur dans un rapport
25 molaire de 1:20:0,08. Le taux de HF était d'environ 1,8 mol/h et la durée de contact était d'environ 18 s. On a utilisé une CPG pour analyser l'effluent du réacteur. Le produit désiré 1-chloro-2,2-difluoroéthane ($\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{H}$ ou HCFC-142) a été obtenu avec un rendement de 65 %.

Revendications

1. Procédé de modification de la distribution en fluor dans un composé hydrocarbure en présence d'un catalyseur, le catalyseur étant une composition solide contenant au moins un composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où $2r+s$ est supérieur ou égal à 2,9 et inférieur à 6, M choisi dans le groupe constitué de Zn, Mg, Co, Mn ou Ni, x vaut de 0,9 à 0,999, s est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 6 et r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 3, ladite composition solide ayant une cristallinité inférieure à 20 % en poids et une surface spécifique entre 1 et 80 m²/g.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ladite composition solide a une cristallinité inférieure à 15%, de préférence inférieure à 10%, plus préférentiellement inférieure à 5%, idéalement inférieure à 1% en poids, où en particulier ledit composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est amorphe.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel ledit composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$ avec M choisi dans le groupe constitué de Zn, Mg, Co, Mn ou Ni, de préférence Zn ; x vaut de 0,94 à 0,99.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel ledit composé hydrocarbure est de formule (I) $CX(Y)_2-CX(Y)_m-CH_mXY$ où X et Y représentent indépendamment H, F ou Cl et m = 0 ou 1 avec au moins un parmi X ou Y qui est Cl ou F.
5. Procédé selon la revendication précédente dans lequel le composé hydrocarbure est choisi dans le groupe constitué du tétrachloropropène, chlorotrifluoropropène, pentachloropropane, dichlorotrifluoropropane, trichlorodifluoropropane, tétrafluorochloropropane, tétrachlorofluoropropane, dichlorodifluoropropène, trichlorofluoropropène, pentafluoropropane et leurs mélanges ; de préférence, le composé hydrocarbure est choisi dans le groupe constitué du 2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène (HFCO-1233xf), 2,3-dichloro-1,1,1-trifluoropropane (HCFC-243db), 1,1,1,2,3-pentachloropropane (HCC-240db), 1,1,2,2,3-pentachloropropane (HCC-240aa), 1,1,1,3,3-pentachloropropane (HCC-240fa), 1,1,2,3-tétrachloro-1-propène (HCO-1230xa), 2,3,3,3-tétrachloro-1-propène (HCO-1230xf), 1,1,3,3-

tétrachloro-1-propène (HCO-1230za), 1,3,3,3-tétrachloro-1-propène (HCO-1230zd), 1,1,1,2,2-pentafluoropropane (HFC-245cb) et 1-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène (HCFO-1233zd).

- 5 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel on augmente la teneur en fluor du composé hydrocarbure en faisant réagir ledit composé hydrocarbure avec du fluorure d'hydrogène en phase gazeuse en présence de ladite composition solide, le composé hydrocarbure étant un hydrocarbure saturé halogéné ou un hydrocarbure insaturé halogéné ou un hydrocarbure insaturé.
- 10 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel on diminue la teneur en fluor du composé hydrocarbure par déshydrofluoration dudit composé hydrocarbure en présence de ladite composition solide, ledit composé hydrocarbure étant un composé hydrocarbure fluoré.
- 15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel on modifie la distribution en fluor du composé hydrocarbure en isomérisant ledit composé hydrocarbure en présence de ladite composition solide, ledit composé hydrocarbure étant un composé hydrocarbure fluoré.
- 20 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel on modifie la distribution en fluor du composé hydrocarbure en dismutant ledit composé hydrocarbure en phase gazeuse en présence de ladite composition solide, ledit composé hydrocarbure étant un composé hydrocarbure chlorofluoré.
- 25 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel on diminue la teneur en fluor du composé hydrocarbure en faisant réagir ledit composé hydrocarbure avec du chlorure d'hydrogène en phase gazeuse en présence de ladite composition solide, ledit composé hydrocarbure étant un composé hydrocarbure halogéné contenant au moins un atome de fluor.
- 30 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel on augmente la teneur en fluor d'un premier composé hydrocarbure en faisant réagir ledit premier composé hydrocarbure avec du fluorure d'hydrogène en phase gazeuse en présence d'une composition solide, le premier composé hydrocarbure étant un hydrocarbure saturé halogéné ou un hydrocarbure insaturé halogéné ou un hydrocarbure insaturé, et dans lequel on diminue la

teneur en fluor d'un second composé hydrocarbure en déshydrofluorant ledit second composé hydrocarbure en présence de ladite composition solide, ledit second composé hydrocarbure étant un composé hydrocarbure fluoré.

- 5 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel on augmente la teneur en fluor d'un premier composé hydrocarbure en faisant réagir ledit premier composé hydrocarbure avec du fluorure d'hydrogène en phase gazeuse en présence d'une composition solide, le premier composé hydrocarbure étant un hydrocarbure saturé halogéné ou un hydrocarbure insaturé halogéné ou un hydrocarbure insaturé, et dans lequel on diminue la
10 teneur en chlore d'un second composé en déshydrochlorant ledit second composé hydrocarbure en présence de ladite composition solide, ledit second composé hydrocarbure étant un composé hydrocarbure fluoré.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le composant
15 contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,62, s est supérieur ou égal à $[(0,16 r) + 0,52]/0,92$ sous réserve que s soit supérieur ou égal à 0,76 et inférieur à 6.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition
20 solide contient un support choisi dans le groupe constitué de charbon actif, d'alumine, de fluorure de magnésium et de fluorure d'aluminium.

15. Procédé selon la revendication précédente dans lequel la composition solide a une surface
25 spécifique entre 5 et 80 m²/g, plus préférentiellement entre 5 et 70 m²/g, idéalement de 5 à 50 m²/g, en particulier de 10 à 50 m²/g, plus particulièrement de 15 à 45 m²/g.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le composant
30 contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 2,05, s est supérieur ou égal à $[(0,4 r) + 1,3]/0,8$ sous réserve que s soit supérieur ou égal à 1,90 et inférieur à 6, de préférence de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$ où r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 1,75, s est supérieur ou égal à $[(0,56 r) + 1,82]/0,72$ sous réserve que s soit supérieur ou égal à 2,50 et inférieur à 6, avec une surface spécifique entre 10 et 50 m²/g.

17. Composition solide comprenant un composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où $2r+s$ est supérieur ou égal à 2,9 et inférieur à 6, M choisi dans le groupe constitué de Zn, Mg, Co, Mn ou Ni, x vaut de 0,9 à 0,999, s est supérieur à 5 0 et inférieur ou égal à 6 et r est supérieur ou égal à 0 et inférieur à 3, ladite composition solide de catalyseur ayant une cristallinité inférieure à 20 % en poids et une surface spécifique comprise entre 1 et 80 m²/g.

18. Composition solide selon la revendication précédente, dans laquelle ladite composition 10 solide a une cristallinité inférieure à 15%, de préférence inférieure à 10%, plus préférentiellement inférieure à 5%, idéalement inférieure à 1% en poids, où en particulier ladite composition solide est amorphe.

19. Composition solide selon l'une des revendications précédentes 17 ou 18 dans laquelle ledit 15 composant contenant de l'oxyfluorure ou du fluorure de chrome est de formule brute $Cr_xM_{(1-x)}O_rF_s$, où M est choisi dans le groupe constitué de Zn, Mg, Co, Mn ou Ni, de préférence Zn ; x vaut de 0,94 à 0,99.

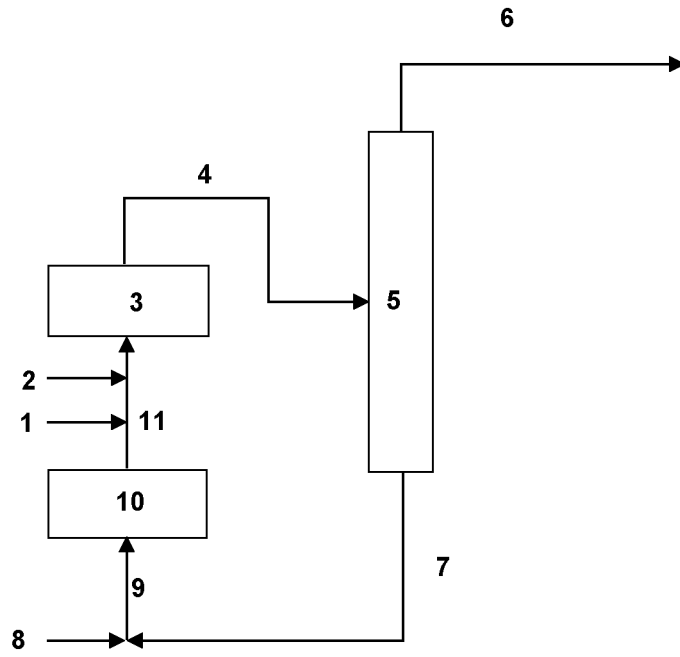


Figure 1

RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

Y. ZHU ET AL: "Aliovalent-substituted chromium-based catalysts for the hydrofluorination of tetrachloroethylene", JOURNAL OF CATALYSIS., vol. 219, no. 1, 1 octobre 2003 (2003-10-01), pages 8-16, XP055317026, US ISSN: 0021-9517, DOI: 10.1016/S0021-9517(03)00183-0

ADAMCZYK B ET AL: "Fluorine modified chromium oxide and its impact on heterogeneously catalyzed fluorination reactions", JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, ELSEVIER, NL, vol. 101, no. 2, 1 février 2000 (2000-02-01), pages 239-246, XP004244524, ISSN: 0022-1139, DOI: 10.1016/S0022-1139(99)00165-7

KATHARINA TEINZ ET AL: "Catalytic formation of 2,3,3,3-tetrafluoropropene from 2-chloro-3,3,3-trifluoropropene at fluorinated chromia: A study of reaction pathways", APPLIED CATALYSIS. B, ENVIRONMENTAL, vol. 165, 1 avril 2015 (2015-04-01), pages 200-208, XP055212251, ISSN: 0926-3373, DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.09.076

US 5 741 748 A (ALLEN JOHN GRAHAM [GB] ET AL) 21 avril 1998 (1998-04-21)

David W. Boniface ET AL: "Halogen exchange reactions for CFC alternatives.. The behaviour of fluorine-18 labelled hydrogen fluoride towards prefluorinated chromia containing nickel(II) or zinc(II)", Green Chemistry, 1999 (1), 1 février 1999 (1999-02-01), pages 9-11, XP055366766, Extrait de l'Internet: URL:<http://pubs.rsc.org/en/content/article/pdf/1999/gc/a808021f> [extrait le 2017-04-24]

WEI MAO ET AL: "Catalytic gas-phase fluorination of 1,1,2,3-tetrachloropropene to 2-chloro-3,3,3-trifluoropropene over the fluorinated Cr2O3-based catalysts", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, vol. 491, 1 février 2015 (2015-02-01), pages 37-44, XP055214016, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/j.apcata.2014.11.027

EP 2 223 906 A1 (DAIKIN IND LTD [JP]) 1 septembre 2010 (2010-09-01)

US 2015/360218 A1 (SYVRET ROBERT G [US] ET AL) 17 décembre 2015 (2015-12-17)

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

NEANT

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

NEANT