(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** **3 123 651**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **21 05962**

(51) Int Cl[8] : ***C 07 C 21/18*** *(2020.12), B 01 J 23/00, B 01 J 35/02, B 01 J 8/02*

(12) **BREVET D'INVENTION** **B1**

(54) Procédé de production du trifluoroéthylène et recyclage du flux de chlorotrifluoroéthylène.

(22) **Date de dépôt :** 07.06.21.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 09.12.22 Bulletin 22/49.

(45) **Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention :** 28.06.24 Bulletin 24/26.

(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 SA* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** CAMBRODON Alexandre, LAVY Cédric, LANNUZEL Thierry, LEDUC Philippe et HISLER Kevin.

(73) **Titulaire(s) :** ARKEMA FRANCE SA.

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

FR 3 123 651 - B1

Description

Titre de l'invention : Procédé de production du trifluoroéthylène et recyclage du flux de chlorotrifluoroéthylène

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne un procédé de production d'hydrofluorooléfines. En particulier, la présente invention concerne un procédé de production du trifluoroéthylène (VF_3) par hydrogénolyse du chlorotrifluoroéthylène.

Arrière-plan technologique de l'invention

[0002] Les oléfines fluorées, comme le VF_3, sont connues et sont utilisées comme monomères ou co-monomères pour la fabrication de polymères fluorocarbonés présentant des caractéristiques remarquables, en particulier une excellente tenue chimique et une bonne résistance thermique.

[0003] Le trifluoroéthylène est un gaz dans les conditions normales de pression et de température. Les principaux risques liés à l'utilisation de ce produit concernent son inflammabilité, sa propension à l'auto-polymérisation lorsqu'il n'est pas stabilisé, son explosivité due à son instabilité chimique et sa supposée sensibilité à la peroxydation, par analogie avec d'autres oléfines halogénées. Le trifluoroéthylène présente la particularité d'être extrêmement inflammable, avec une limite inférieure d'explosivité (LIE) d'environ 10% et une limite supérieure d'explosivité (LSE) d'environ 30%. Le danger majeur est cependant associé à la propension du VF_3 à se décomposer violemment et de façon explosive dans certaines conditions de pression en présence d'une source d'énergie, même en l'absence d'oxygène.

[0004] Compte tenu des principaux risques ci-dessus, la synthèse ainsi que le stockage du VF_3 posent des problèmes particuliers et imposent tout au long de ces processus des règles strictes de sécurité. Une voie connue de préparation du trifluoroéthylène utilise comme produits de départ le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) et l'hydrogène en présence d'un catalyseur et en phase gazeuse. On connait par WO 2013/128102 un procédé de production du trifluoroéthylène par hydrogénolyse du CTFE en phase gazeuse et en présence d'un catalyseur à base d'un métal du groupe VIII à pression atmosphérique et à des températures peu élevées.

Résumé de l'invention

[0005] Selon un premier aspect, la présente invention concerne un procédé de production du trifluoroéthylène dans un réacteur muni d'un lit catalytique fixe comprenant un catalyseur, ledit procédé comprenant les étapes de :

[0006] a) réaction du chlorotrifluoroéthylène avec de l'hydrogène en présence du catalyseur et en phase gazeuse pour produire un courant **A** comprenant du trifluoroéthylène ;

[0007] b) traitement dudit courant **A** dans des conditions suffisantes pour produire un courant **D1** comprenant du 1,1,2-trifluoroéthane dans une teneur inférieure à 15% en poids sur base du poids total dudit courant **D1**,

[0008] c) recyclage du courant **D1** à l'étape a).

[0009] Selon un mode de réalisation préféré, le courant **A** comprend également, outre le trifluoroéthylène, du chlorotrifluoroéthylène n'ayant pas réagi et 1,1,2-trifluoroéthane.

[0010] Selon un mode de réalisation préféré, le courant **D1** comprend également du chlorotrifluoroéthylène dans une teneur massique supérieure à 60% en poids sur base du poids total dudit courant **D1**.

[0011] Selon un mode de réalisation préféré, le courant **D1** est sous la forme d'une composition azéotropique ou quasi-azéotropique comprenant chlorotrifluoroéthylène et 1,1,2-trifluoroéthane.

[0012] La présence et la formation d'un azéotrope ou d'un quasi-azéotrope entre le chlorotrifluoroéthylène et le 1,1,2-trifluoroéthane a été identifié. L'existence d'un azéotrope complique le processus de purification du trifluoroéthylène et en particulier le processus de recyclage du chlorotrifluoroéthylène. Cependant, il a été observé de manière surprenante que le recyclage d'une partie de l'azéotrope n'était pas néfaste à la production du trifluoroéthylène. En effet, il a été observé que le rendement de la réaction d'hydrogénolyse n'était pas impacté par une teneur de 1,1,2-trifluoroéthane inférieure à 15% dans le flux de recyclage. Ainsi, il n'est pas nécessaire d'éliminer totalement le 1,1,2-trifluoroéthane du flux de recyclage. Ceci permet de simplifier les opérations de purification du flux de recyclage et représente donc un gain économique important.

[0013] Selon un mode de réalisation préféré, le courant **A** comprend du trifluoroéthylène, du chlorotrifluoroéthylène et 1,1,2-trifluoroéthane et l'étape b) comprend les étapes de :

[0014] b1) purification dudit courant **A** comprenant du trifluoroéthylène, du chlorotrifluoroéthylène et 1,1,2-trifluoroéthane pour former un courant **C1** comprenant du trifluoroéthylène et un courant **C2** comprenant chlorotrifluoroéthylène et 1,1,2-trifluoroéthane ;

[0015] b2) purification du courant **C2** pour produire ledit courant **D1** et un courant **D2** comprenant du 1,1,2-trifluoroéthane.

[0016] Selon un mode de réalisation préféré, l'étape b2) est mise en œuvre par distillation à une pression inférieure à 8 bara, de préférence inférieure à 6 bara.

[0017] Selon un mode de réalisation préféré, l'étape b2) est mise en œuvre par distillation, et la température en tête de colonne de distillation est inférieure à 40°C.

[0018] Selon un mode de réalisation préféré, ledit catalyseur est un catalyseur à base d'un métal des colonnes 8 à 10 du tableau périodique des éléments, de préférence déposé sur un support, en particulier un support à base d'aluminium.

[0019] Selon un mode de réalisation préféré, le catalyseur comprend du palladium supporté sur de l'alumine alpha.

[0020] Selon un mode de réalisation préféré, le chlorotrifluoroéthylène et l'hydrogène sont sous forme anhydre.

Description détaillée de l'invention

[0021] La présente invention se rapporte à un procédé de production du trifluoroéthylène comprenant une étape de réaction d'hydrogénolyse du chlorotrifluoroéthylène (CTFE) avec de l'hydrogène en phase gazeuse et de préférence en présence d'un catalyseur.

[0022] Selon un mode de réalisation préféré, le procédé selon l'invention décrit dans la présente demande est mis en œuvre en continu.

[0023] Selon un mode de réalisation préféré, dans le procédé décrit dans la présente demande, l'hydrogène est sous forme anhydre.

[0024] Selon un mode de réalisation préféré, dans le procédé décrit dans la présente demande, le chlorotrifluoroéthylène est sous forme anhydre.

[0025] La mise en œuvre des procédés selon l'invention en présence d'hydrogène et/ou du chlorotrifluoroéthylène anhydre permet d'augmenter efficacement la durée de vie du catalyseur et ainsi la productivité globale du procédé. Le terme anhydre se réfère à une teneur massique en eau inférieure à 1000 ppm, avantageusement 500 ppm, de préférence inférieure à 200 ppm, en particulier inférieure à 100 ppm sur base du poids total du composé considéré.

Catalyseur

[0026] De préférence, le catalyseur est à base d'un métal des colonnes 8 à 10 du tableau périodique des éléments. En particulier, le catalyseur est à base d'un métal sélectionné parmi le groupe consistant en Pd, Pt, Rh, et Ru ; de préférence palladium.

[0027] De préférence, le catalyseur est supporté. Le support est de préférence sélectionné parmi le groupe consistant en le charbon actif, un support à base d'aluminium, le carbonate de calcium, et le graphite. De préférence, le support est à base d'aluminium. En particulier, le support est de l'alumine. L'alumine peut être de l'alumine alpha. De préférence, l'alumine comprend au moins 90% d'alumine alpha. Il a été observé que la conversion de la réaction d'hydrogénolyse était améliorée lorsque l'alumine est une alumine alpha. Ainsi, le catalyseur est plus particulièrement du palladium supporté sur alumine, avantageusement du palladium supporté sur une alumine comprenant au moins 90% d'alumine alpha, de préférence du palladium supporté sur une alumine alpha.

[0028] De préférence, le palladium représente de 0,01% à 5% en poids sur base du poids total du catalyseur, de préférence de 0,1% à 2% en poids sur base du poids total du catalyseur.

[0029] En particulier, ledit catalyseur comprend de 0,01% à 5% en poids de palladium supporté sur alumine, de préférence l'alumine comprend au moins 90% d'alumine alpha, plus préférentiellement l'alumine est une alumine alpha.

Activation du catalyseur

[0030] Ledit catalyseur est de préférence activé avant son utilisation à l'étape a). De préférence, l'activation du catalyseur est mise en œuvre à haute température et en présence d'un agent réducteur. Selon un mode de réalisation particulier, l'agent réducteur est choisi dans le groupe constitué par l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le monoxyde d'azote, le formaldéhyde, les alcanes en C_1-C_6 et les hydrohalocarbures en C_1-C_{10}, ou un mélange de ceux-ci ; de préférence l'hydrogène ou un hydrohalocarbure en C_1-C_{10}, ou un mélange de ceux-ci ; en particulier l'hydrogène, chlorotrifluoroéthylène, trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthane, trifluoroéthane ou difluoroéthane ou un mélange de ceux-ci. De préférence, l'activation du catalyseur est mise en œuvre à une température comprise entre 100°C et 400°C, en particulier à une température comprise entre 150°C et 350°C.

Régénération du catalyseur

[0031] Ledit catalyseur utilisé dans le présent procédé peut être régénéré. Cette étape de régénération peut être mise en œuvre dans une gamme de température du lit catalytique comprise entre 90°C et 450°C. De préférence, l'étape de régénération est mise en œuvre en présence d'hydrogène. La mise en œuvre de l'étape de régénération permet d'améliorer le rendement de la réaction par rapport au rendement initial avant régénération.

[0032] Selon un mode de réalisation préféré, l'étape de régénération peut être mise en œuvre à une température du lit catalytique de 90°C à 300°C, de préférence à une température du lit catalytique de 90°C à 250°C, plus préférentiellement de 90°C à 200°C, en particulier de 90°C à 175°C, plus particulièrement à une température du lit catalytique de 90°C à 150°C. En particulier, la mise en œuvre de l'étape de régénération à une température basse, par exemple de 90°C à 200°C ou de 90°C à 175°C ou de 90°C à 150°C permet la désorption de composés néfastes à l'activité du catalyseur et/ou de limiter des transitions de phase modifiant la structure du catalyseur.

[0033] Selon un autre mode de réalisation préféré, l'étape de régénération peut être mise en œuvre à une température du lit catalytique supérieure à 200°C, avantageusement supérieure à 230°C, de préférence supérieure à 250°C, en particulier supérieure à 300°C. L'étape de régénération peut être mise en œuvre périodiquement en fonction de la productivité ou de la conversion obtenue à l'étape a). L'étape de régénération peut être mise en œuvre avantageusement à une température du lit catalytique comprise entre 200°C et 300°C, de préférence entre 205°C et 295°C, plus préférentiellement entre

210°C et 290°C, en particulier entre 215°C et 290°C, plus particulièrement entre 220°C et 285°C, de manière privilégiée entre 225°C et 280°C, de manière plus privilégiée entre 230°C et 280°C. Alternativement, l'étape de régénération peut être mise en œuvre à une température comprise entre 300°C et 450°C, de préférence entre 300°C et 400°C. Le catalyseur régénéré peut être réutilisé à l'étape a) du présent procédé.

Réaction d'hydrogénolyse

[0034] La présente invention comprend, comme mentionné ci-dessus, une étape de réaction d'hydrogénolyse du chlorotrifluoroéthylène (CTFE) avec de l'hydrogène pour produire un courant comprenant du trifluoroéthylène. L'étape d'hydrogénolyse est mise en œuvre en présence d'un catalyseur et en phase gazeuse. De préférence, l'étape d'hydrogénolyse est mise en œuvre en présence d'un catalyseur préalablement activé et en phase gazeuse. L'étape d'hydrogénolyse consiste à introduire simultanément de l'hydrogène, le CTFE et optionnellement un gaz inerte, comme l'azote, en phase gazeuse et en présence dudit catalyseur, de préférence activé.

[0035] De préférence, ladite étape a) est mise en œuvre à une température du lit catalytique fixe comprise entre 50°C et 250°C. Ladite étape a) peut être mise en œuvre à une température du lit catalytique fixe comprise entre 50°C et 240°C, avantageusement entre 50°C et 230°C, de préférence entre 50°C et 220°C, plus préférentiellement entre 50°C et 210°C, en particulier entre 50°C et 200°C. Ladite étape a) peut également être mise en œuvre à une température du lit catalytique fixe comprise entre 60°C et 250°C, avantageusement entre 70°C et 250°C, de préférence entre 80°C et 250°C, plus préférentiellement entre 90°C et 250°C, en particulier entre 100°C et 250°C, plus particulièrement entre 120°C et 250°C. Ladite étape a) peut également être mise en œuvre à une température du lit catalytique fixe comprise entre 60°C et 240°C, avantageusement entre 70°C et 230°C, de préférence entre 80°C et 220°C, plus préférentiellement entre 90°C et 210°C, en particulier entre 100°C et 200°C, plus particulièrement entre 100°C et 180°C, de manière privilégiée entre 100°C et 160°C, de manière particulièrement préférée entre 120°C et 160°C.

[0036] Le rapport molaire H_2/CTFE est compris entre 0,5/1 à 2/1 et de préférence compris entre 1/1 à 1,2/1. Si un gaz inerte comme de l'azote est présent à l'étape a), le rapport molaire azote/H_2 est compris entre 0/1 à 2/1 et de préférence compris entre 0/1 à 1/1.

[0037] L'étape a) est de préférence mise en œuvre à une pression de 0,05 MPa à 1,1 MPa, plus préférentiellement de 0,05 Mpa à 0,5 MPa, en particulier à pression atmosphérique.

[0038] Le temps de contact calculé comme étant le rapport entre le volume, en litre, de catalyseur et le débit total du mélange gazeux, en normaux litres par seconde, à l'entrée du réacteur, est compris entre 1 et 60 secondes, de préférence entre 5 et 45 secondes, en particulier entre 10 et 30 secondes, plus particulièrement entre 15 et 25 secondes.

Traitement du flux de réaction

[0039] L'étape d'hydrogénolyse (étape a)) du présent procédé aboutit à la production d'un courant **A** comprenant le trifluoroéthylène. Ledit courant **A** peut également comprendre de l'hydrogène n'ayant pas réagi et du chlorotrifluoroéthylène n'ayant pas réagi. Le courant **A** peut également comprendre du 1,1,2-trifluoroéthane comme sous-produits de la réaction d'hydrogénolyse. Le courant **A** peut comprendre également du HCl ou du HF ou un mélange des deux. Optionnellement, ledit courant **A** peut également comprendre du 1,1-difluoroéthane.

[0040] Comme mentionné ci-dessus, l'étape b) comprend les étapes de :

[0041] b1) purification dudit courant **A** comprenant du trifluoroéthylène, du chlorotrifluoroéthylène et 1,1,2-trifluoroéthane pour former un courant **C1** comprenant du trifluoroéthylène et un courant **C2** comprenant chlorotrifluoroéthylène et 1,1,2-trifluoroéthane ;

[0042] b2) purification du courant **C2** pour produire ledit courant **D1** et un courant **D2** comprenant du 1,1,2-trifluoroéthane.

[0043] Ledit courant **C1** comprenant du trifluoroéthylène peut également contenir de faibles quantités de chlorotrifluoroéthylène et de 1,1,2-trifluoroéthane. De préférence, la teneur massique en chlorotrifluoroéthylène dans le courant **C1** est inférieure à 10%, de préférence inférieure à 5%, en particulier inférieure à 1% en poids sur base du poids total du courant **C1**. De préférence, la teneur massique en 1,1,2-trifluoroéthane dans le courant **C1** est inférieure à 10%, de préférence inférieure à 5%, en particulier inférieure à 1% en poids sur base du poids total du courant **C1**.

[0044] En fonction de la composition dudit courant **A**, la purification de celui-ci (étape b1)) peut comprendre une pluralité d'étapes. Ainsi, si ledit courant **A** comprend des composés acides tels que HF ou HCl, les étapes i) et ii) ci-dessous peuvent être mises en œuvre pour les éliminer.

[0045] Si ledit courant **A** comprend de l'hydrogène et éventuellement des gaz inertes, l'étape iii) ci-dessous peut être mise en œuvre.

[0046] Selon un mode de réalisation particulier, l'étape b1) du présent procédé peut comprendre les étapes de :

[0047]
i. Elimination de HF et/ou HCl dudit courant **A** récupéré à l'étape a) pour former un mélange gazeux **B** ;
ii. Séchage du mélange **B** issu de l'étape i) ;
iii. Traitement du courant **B** séché à l'étape ii) pour éliminer l'hydrogène et optionnellement des gaz inertes et former un courant gazeux **C** ;
iv. Distillation dudit courant **C** pour former un courant **C1** comprenant du trifluoroéthylène et un courant **C2** comprenant du chlorotrifluoroéthylène et 1,1,2-trifluoroéthane.

[0048] Le paragraphe ci-dessous détaille les étapes i) à iv).

[0049] Le courant **A** est récupéré en sortie de réacteur sous forme gazeuse. De préférence, en sortie du réacteur d'hydrogénolyse, le courant **A** est tout d'abord traité pour éliminer HCl et HF. Le courant **A** est passé dans de l'eau dans une colonne de lavage puis par un lavage avec une base diluée telle que NaOH ou KOH. Le reste du mélange gazeux, constitué des réactifs non convertis (H_2 et CTFE), de l'azote de dilution (si présent), du trifluoroéthylène du 1,1,2-trifluoroéthane qui forment le mélange gazeux **B**, est dirigé vers un sécheur afin d'éliminer les traces d'eau de lavage. Le séchage peut être réalisé à l'aide de produits tels que le sulfate de calcium de sodium ou de magnésium, le chlorure de calcium, le carbonate de potassium, le gel de silice (silicagel) ou les zéolites. Dans un mode de réalisation, on utilise pour le séchage un tamis moléculaire (zéolite) tel que la siliporite. Le flux **B** ainsi séché est soumis à une étape de séparation de l'hydrogène et des inertes du reste des autres produits présents dans le mélange **B**, par absorption/désorption en présence d'un alcool comportant de 1 à 4 atomes de carbone et de préférence l'éthanol, à pression atmosphérique et à une température inférieure à la température ambiante, de préférence inférieure à 10°C et de manière encore plus préférée à une température de -25°C, pour l'absorption. Dans un mode de réalisation, l'absorption des organiques est réalisée dans une colonne à contre-courant avec de l'éthanol refroidi à -25°C. Le débit d'éthanol est réglé en fonction du débit d'organiques à absorber. L'hydrogène et les gaz inertes, insolubles dans l'éthanol à cette température, sont éliminés en tête de colonne d'absorption. Les organiques sont ensuite récupérés sous forme d'un mélange gazeux **C**, par chauffage de l'éthanol à son point d'ébullition (désorption), pour être ensuite distillés. Le mélange **C** est ensuite purifié, de préférence distillé, pour former un courant **C1** comprenant du trifluoroéthylène et un courant **C2** comprenant chlorotrifluoroéthylène et 1,1,2-trifluoroéthane. Le courant **C2** comprenant chlorotrifluoroéthylène et 1,1,2-trifluoroéthane est récupéré en pied de colonne. Les courants **A**, **B**, **C** et **C2** peuvent également contenir du 1,1-difluoroéthane.

[0050] La purification dudit mélange **C2** (étape b2)) permet de produire ledit courant **D1** et un courant **D2** comprenant du 1,1,2-trifluoroéthane. Comme mentionné ci-dessus, ledit courant **D1** comprend du 1,1,2-trifluoroéthane dans une teneur massique inférieur à 15% sur base du poids total du courant **D1**. Ledit courant **D1** comprend, outre le 1,1,2-trifluoroéthane, du chlorotrifluoroéthylène et optionnellement du 1,1-difluoroéthane. De préférence, l'étape b2) du présent procédé est mise en œuvre par distillation. Ainsi, le courant **D1** est récupéré en tête de colonne de distillation. Le courant **D2** est quant à lui récupéré en pied de colonne de distillation.

[0051] L'étape b2) est de préférence mise en œuvre de sorte à obtenir un courant **D1** comprenant chlorotrifluoroéthylène et 1,1,2-trifluoroéthane dans lequel la teneur

massique en 1,1,2-trifluoroéthane est inférieure à 15% sur base du poids total dudit courant, de préférence dans lequel la teneur massique en 1,1,2-trifluoroéthane est de 0,01% à 15% sur base du poids total dudit courant. Plus préférentiellement, ledit courant **D1** comprend une teneur massique en 1,1,2-trifluoroéthane inférieure à 10% sur base du poids total dudit courant **D1**, en particulier de 0,01% à 10% de 1,1,2-trifluoroéthane sur base du poids total dudit courant **D1**.

[0052] Selon un mode de réalisation préféré, ledit courant **D1** comprend une teneur massique en chlorotrifluoroéthylène supérieure à 60%, avantageusement supérieure à 70%, de préférence supérieure à 80%, plus préférentiellement supérieure à 85%, en particulier supérieure à 90% sur base du poids total dudit courant **D1**.

[0053] De préférence, l'étape b2) est mise en œuvre par distillation à une pression inférieure à 8 bara, de préférence inférieure à 6 bara. Plus préférentiellement, l'étape b2) est mise en œuvre à une pression de 1 à 6 bara.

[0054] De préférence, l'étape b2) est mise en œuvre par distillation, et la température en tête de colonne de distillation est inférieure à 40°C ; en particulier la température en tête de colonne de distillation est comprise entre -40°C et 40°C ; plus particulièrement la température en tête de colonne de distillation est comprise entre -35°C et 30°C.

[0055] Dans ces conditions opératoires, le courant **D1** est de préférence sous la forme d'une composition azéotropique ou quasi-azéotropique comprenant chlorotrifluoroéthylène et 1,1,2-trifluoroéthane.

[0056] Le courant **D1** tel que décrit dans la présente demande est recyclé à l'étape a) du présent procédé. Les étapes du présent procédé sont répétées. Un courant de CTFE frais est mélangé au courant **D1** après son recyclage pour maintenir le ratio CTFE/H2 adéquat.

Revendications

[Revendication 1] Procédé de production du trifluoroéthylène dans un réacteur muni d'un lit catalytique fixe comprenant un catalyseur, ledit procédé comprenant les étapes de :
a) réaction du chlorotrifluoroéthylène avec de l'hydrogène en présence du catalyseur et en phase gazeuse pour produire un courant **A** comprenant du trifluoroéthylène ;
b) traitement dudit courant **A** dans des conditions suffisantes pour produire un courant **D1** comprenant du 1,1,2-trifluoroéthane dans une teneur inférieure à 15% en poids sur base du poids total dudit courant **D1**,
c) recyclage du courant **D1** à l'étape a).

[Revendication 2] Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le courant **A** comprend également, outre le trifluoroéthylène, du chlorotrifluoroéthylène n'ayant pas réagi et 1,1,2-trifluoroéthane.

[Revendication 3] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le courant **D1** comprend également du chlorotrifluoroéthylène dans une teneur massique supérieure à 60% en poids sur base du poids total dudit courant **D1**.

[Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le courant **D1** est sous la forme d'une composition azéotropique ou quasi-azéotropique comprenant chlorotrifluoroéthylène et 1,1,2-trifluoroéthane.

[Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le courant **A** comprend du trifluoroéthylène, du chlorotrifluoroéthylène et 1,1,2-trifluoroéthane et l'étape b) comprend les étapes de :
b1) purification dudit courant **A** comprenant du trifluoroéthylène, du chlorotrifluoroéthylène et 1,1,2-trifluoroéthane pour former un courant **C1** comprenant du trifluoroéthylène et un courant **C2** comprenant chlorotrifluoroéthylène et 1,1,2-trifluoroéthane ;
b2) purification du courant **C2** pour produire ledit courant **D1** et un courant **D2** comprenant du 1,1,2-trifluoroéthane.

[Revendication 6] Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'étape b2) est mise en œuvre par distillation à une pression inférieure à 8 bara, de préférence inférieure à 6 bara.

[Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes 5 ou 6

caractérisé en ce que l'étape b2) est mise en œuvre par distillation, et la température en tête de colonne de distillation est inférieure à 40°C.

[Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit catalyseur est un catalyseur à base d'un métal des colonnes 8 à 10 du tableau périodique des éléments, de préférence déposé sur un support, en particulier un support à base d'aluminium.

[Revendication 9] Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le catalyseur comprend du palladium supporté sur de l'alumine alpha.

[Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le chlorotrifluoroéthylène et l'hydrogène sont sous forme anhydre.

RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.
Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

[x] Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

☐ 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

EP 2 993 213 A1 (ASAHI GLASS CO LTD [JP])
9 mars 2016 (2016-03-09)

JP 2016 130236 A (ASAHI GLASS CO LTD)
21 juillet 2016 (2016-07-21)

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