

⑤④ Procédé de production et de purification du trifluoroéthylène.

②② Date de dépôt : 23.12.21.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

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

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 30.06.23 Bulletin 23/26.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 22.11.24 Bulletin 24/47.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : *LAVY Cédric, RETALI Jérémy et
HISLER Kevin.*

⑦③ Titulaire(s) : *ARKEMA FRANCE SA.*

⑦④ Mandataire(s) : *ARKEMA FRANCE.*



Description

Titre de l'invention : Procédé de production et de purification du trifluoroéthylène

Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention concerne un procédé de production et de purification d'hydrofluorooléfines. En particulier, la présente invention concerne un procédé de production du trifluoroéthylène (VF_3) et la purification de celui-ci.

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 connaît 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. Dans ce document, la purification du mélange brut issu de la réaction et comprenant le trifluoroéthylène consiste en une série d'étapes de lavage et de distillation. Plus particulièrement, les gaz tels que l'hydrogène et l'azote sont séparés du VF_3 à l'aide d'une colonne d'absorption alimentée par de l'éthanol. L'hydrogène et l'azote sortent en tête de colonne tandis que les produits de la réaction (VF_3 , CTFE..) sont dissouts dans l'éthanol et sont dirigés vers une section de désorption pour séparer ceux-ci de l'éthanol. Cette étape nécessite

l'utilisation d'une grande quantité d'éthanol ce qui impacte le bilan environnemental du procédé global (nécessite de traiter le solvant utilisé, coût énergétique important). En outre, des composés comme le trifluoroéthylène et le chlorotrifluoroéthylène peuvent être difficile à séparer. Il y a donc un besoin pour la mise en œuvre d'un procédé plus efficace et plus respectueux de l'environnement.

Résumé de l'invention

- [0005] Selon un premier aspect, la présente invention concerne un procédé de purification d'un fluorocarbure à partir d'un mélange comprenant ledit fluorocarbure et de l'hydrogène ; ledit procédé comprenant une étape (a) de mise en contact dudit mélange avec une membrane **M1** pour former un flux **F1** comprenant le fluorocarbure et un flux **F2** comprenant l'hydrogène.
- [0006] La présente invention permet la mise en œuvre d'un procédé plus efficace et plus respectueux de l'environnement. En effet, l'utilisation d'une membrane telle que décrite dans la présente demande présente des avantages d'efficacité, de compatibilité avec l'environnement compte tenu de la suppression du solvant d'absorption usuellement utilisé pour séparer un fluorocarbure de l'hydrogène. La présente invention présente également des avantages en terme de coût de production (absence de traitement du solvant usagé) et de simplification du procédé.
- [0007] Selon un mode de réalisation préféré, ladite membrane **M1** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polyoléfine, polyéther, polyimide, polyaramide, polyamide, polysulfone, polyfluorure de vinylidène, cellulose, polyméthylméthacrylate, polytétrafluoroéthylène, polyfluorure de vinyl, polychlorotrifluoroéthylène, polyéthylènetétrafluoroéthylène et copolymère tétrafluoroéthylène/perfluorovinyléther éventuellement substitué par un groupement SO_3H .
- [0008] Selon un mode de réalisation préféré, le fluorocarbure est sélectionné parmi le groupe consistant en fluorométhane, difluorométhane, trifluorométhane, trifluoroéthylène, 1,1-difluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, fluoroéthane, pentafluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, 1,1-difluoroéthane, 1,2-difluoroéthane, 1,1,2-trifluoroéthane, 1,1,1-trifluoroéthane, 2-chloro-1,1,2-trifluoroéthane, 1-chloro-1,1,2-trifluoroéthane, 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane, 3,3,3-trifluoropropène, hexafluoropropène, 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane, 1,1,2,2,3,3-hexafluoropropane, 1,1,1,2,2,3-hexafluoropropane, 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane, 1,1,2,2,3-pentafluoropropane, 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, 1,1,2,3,3-pentafluoropropane, 1,1,1,2,3-pentafluoropropane, 1,1,1,3,3-pentafluoropropane, 2-chloro-1,1,1,2-tétrafluoropropane, 3-chloro-1,1,1,3-tétrafluoropropane, 2,3-dichloro-1,1,1-trifluoropropane,

1,1,3,3,3-pentafluoropropène, 1,1,2,3,3-pentafluoropropène,
 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène,
 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, 2,3,3,3-tétrafluoropropène, 1,3,3,3-tétrafluoropropène,
 1,1,2,3-tétrafluoropropène, 1,1,3,3-tétrafluoropropène, 1,2,3,3-tétrafluoropropène,
 1,1,3-trifluoropropène, 1,1,2-trifluoropropène, 3,3,3-trifluoropropène,
 1,2,3-trifluoropropène, 2,3,3-trifluoropropène, 1,3,3-trifluoropropène,
 1,1-difluoropropène, 1,2-difluoropropène, 2,3-difluoropropène, et
 3,3-difluoropropène.

[0009] Selon un mode de réalisation préféré, ledit fluorocarbure est sélectionné parmi le groupe consistant en trifluoroéthylène, 1,1-difluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, pentafluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, 1,1-difluoroéthane, 1,2-difluoroéthane, 1,1,2-trifluoroéthane, 2-chloro-1,1,2-trifluoroéthane, 1-chloro-1,1,2-trifluoroéthane, 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane, difluorométhane, trifluorométhane, 2,3,3,3-tétrafluoropropène, 1,3,3,3-tétrafluoropropène, 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène, 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, 1,1,1,2,3-pentafluoropropane, 1,1,1,3,3-pentafluoropropane, 3-chloro-1,1,1,3-tétrafluoropropane, 2-chloro-1,1,1,2-tétrafluoropropane, 2,3-dichloro-1,1,1-trifluoropropane, hexafluoropropène, 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, 3,3,3-trifluoropropène et 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane.

[0010] Selon un mode de réalisation préféré, ledit fluorocarbure est sélectionné parmi le groupe consistant en trifluoroéthylène, 1,1-difluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, pentafluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, 1,1-difluoroéthane, 1,2-difluoroéthane, 1,1,2-trifluoroéthane, difluorométhane, trifluorométhane, 2,3,3,3-tétrafluoropropène, 1,3,3,3-tétrafluoropropène, 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, 1,1,1,2,3-pentafluoropropane, 1,1,1,3,3-pentafluoropropane, hexafluoropropène, 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, 3,3,3-trifluoropropène et 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane.

[0011] Selon un mode de réalisation préféré, ladite membrane **M1** a une sélectivité supérieure à 5 ; ladite sélectivité étant calculée par le rapport entre la perméabilité de l'hydrogène et la perméabilité dudit fluorocarbure à travers ladite membrane **M1**.

[0012] Selon un mode de réalisation préféré, ladite membrane **M1** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène, polyméthylpentène, poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)], poly(oxyde de phénylène), polyfluorure de vinyldène, cellulose et polyimide.

[0013] Selon un mode de réalisation préféré, ledit mélange et ledit flux **F1** comprennent également de l'azote ; ledit procédé comprenant une étape (b) de mise en contact dudit

flux **F1** avec une membrane **M1'** pour former un flux **F3** comprenant ledit fluorocarbure et un flux **F4** comprenant de l'azote.

- [0014] Selon un mode de réalisation préféré, ladite membrane **M1'** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène, polyméthylpentène, ou polyalkylsiloxane.
- [0015] Selon un second aspect, la présente invention fournit un procédé de séparation d'un mélange comprenant une hydrofluorooléfine et de l'azote ; ledit procédé comprenant une étape de mise en contact dudit mélange avec une membrane **M3** pour former un flux **F7** comprenant ladite hydrofluorooléfine et un flux **F8** comprenant l'azote ; ladite membrane **M3** est en un matériau contenant un groupement fonctionnel siloxane.
- [0016] Selon un mode de réalisation préféré, ladite membrane **M3** est en un matériau contenant un groupement fonctionnel de formule $-(R)(R')Si-O)_n-$ avec R et R' indépendamment sélectionnés parmi le groupe consistant en hydrogène, C1-C20 alkyle, C3-C10 cycloalkyle, C6-C12 aryle ; et n étant un entier supérieur à 50, de préférence supérieur à 100, en particulier supérieur à 1000.
- [0017] Selon un mode de réalisation préféré, ladite membrane **M3** est en polyalkylsiloxane.
- [0018] Selon un mode de réalisation préféré, ladite membrane **M3** est en polydimethylsiloxane.
- [0019] Selon un mode de réalisation préféré, ladite hydrofluorooléfine est sélectionnée parmi le groupe consistant en trifluoroéthylène, 1,1-difluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, 3,3,3-trifluoropropène, hexafluoropropène, 1,1,3,3,3-pentafluoropropène, 1,1,2,3,3-pentafluoropropène, 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, 2,3,3,3-tétrafluoropropène, 1,3,3,3-tétrafluoropropène, 1,1,2,3-tétrafluoropropène, 1,1,3,3-tétrafluoropropène, 1,2,3,3-tétrafluoropropène, 1,1,3-trifluoropropène, 1,1,2-trifluoropropène, 3,3,3-trifluoropropène, 1,2,3-trifluoropropène, 2,3,3-trifluoropropène, 1,3,3-trifluoropropène, 1,1-difluoropropène, 1,2-difluoropropène, 2,3-difluoropropène et 3,3-difluoropropène.
- [0020] Selon un mode de réalisation préféré, ladite hydrofluorooléfine est sélectionnée parmi le groupe consistant en trifluoroéthylène, 1,1-difluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, 2,3,3,3-tétrafluoropropène, 1,3,3,3-tétrafluoropropène, hexafluoropropène, 1,2,3,3,3-pentafluoropropène et 3,3,3-trifluoropropène.
- [0021] Selon un troisième aspect, la présente invention fournit un procédé de séparation d'un mélange comprenant un hydrofluoroalcane et de l'azote ; ledit procédé comprenant une étape de mise en contact dudit mélange avec une membrane **M3'** pour former un flux **F7'** comprenant ledit hydrofluoroalcane et un flux **F8'** comprenant l'azote ; ladite membrane **M3'** étant en polyoléfine.
- [0022] Selon un mode de réalisation préféré, ladite membrane **M3'** est en un matériau sé-

lectionné parmi le groupe consistant en polyéthylène, polypropylène, polyméthylpentène, polyhexène, polypentène et polybutène.

- [0023] Selon un mode de réalisation préféré, ledit hydrofluoroalcane est sélectionné parmi le groupe consistant en pentafluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, 1,1-difluoroéthane, 1,2-difluoroéthane, 1,1,2-trifluoroéthane, fluorométhane, difluorométhane, trifluorométhane, 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, 1,1,1,2,3-pentafluoropropane, 1,1,1,3,3-pentafluoropropane, 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane, 3,3,3-trifluoropropène.
- [0024] Selon un quatrième aspect, la présente invention fournit un procédé de production du trifluoroéthylène dans un réacteur muni d'un lit catalytique fixe comprenant un catalyseur, ledit procédé comprenant une étape A) de réaction du chlorotrifluoroéthylène avec de l'hydrogène en présence du catalyseur et en phase gazeuse pour produire un courant comprenant le trifluoroéthylène, du chlorotrifluoroéthylène et de l'hydrogène n'ayant pas réagi ; et une étape B) de mise en contact d'un courant comprenant du trifluoroéthylène, du chlorotrifluoroéthylène et optionnellement de l'hydrogène avec une membrane **M2** pour former un flux **F5** comprenant du trifluoroéthylène et optionnellement de l'hydrogène ; et un flux **F6** comprenant du chlorotrifluoroéthylène et optionnellement de l'hydrogène.
- [0025] Selon un mode de réalisation préféré, ladite membrane **M2** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polyoléfine, polyéther, polyimide, polyméthylméthacrylate, cellulose ou polyfluorure de vinylidène.
- [0026] Selon un mode de réalisation préféré, ladite membrane **M2** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène, polyméthylpentène, poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] ou poly(oxyde de phénylène) ou polyimide ou acétate de cellulose.
- [0027] Selon un mode de réalisation préféré, ladite membrane **M2** a une sélectivité supérieure à 9 ; ladite sélectivité étant calculée par le rapport entre la perméabilité de l'hydrogène et la perméabilité du trifluoroéthylène à travers ladite membrane **M2** ; et ladite membrane **M2** a une sélectivité supérieure à 20 ; ladite sélectivité étant calculée par le rapport entre la perméabilité du chlorotrifluoroéthylène et la perméabilité du trifluoroéthylène à travers ladite membrane **M2**.
- [0028] Selon un mode de réalisation particulier, ladite membrane **M2** est en polypropylène ou polyméthylpentène.
- [0029] Selon un autre mode de réalisation préféré, ladite membrane **M2** a une sélectivité supérieure à 100 ; ladite sélectivité étant calculée par le rapport entre la perméabilité de l'hydrogène et la perméabilité du chlorotrifluoroéthylène à travers ladite membrane **M2** ; et ladite membrane **M2** a une sélectivité supérieure à 10 ; ladite sélectivité étant calculée par le rapport entre la perméabilité du trifluoroéthylène et la perméabilité du

chlorotrifluoroéthylène à travers ladite membrane **M2**.

- [0030] Selon un mode de réalisation particulier, ladite membrane **M2** est en polyimide ou acétate de cellulose.
- [0031] Selon un mode de réalisation préféré, 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.
- [0032] Selon un mode de réalisation préféré, ladite étape A) est mise en œuvre à une température du lit catalytique fixe comprise entre 50°C et 250°C.
- [0033] Selon un mode de réalisation préféré, l'étape B) est mise en œuvre à une température de 0°C à 150°C, avantageusement de 0°C à 125°C, de préférence de 5°C à 100°C.
- [0034] Selon ce quatrième aspect, la présente invention fournit également un procédé de séparation d'un mélange comprenant du trifluoroéthylène et du chlorotrifluoroéthylène ; ledit procédé comprenant une étape de mise en contact dudit mélange avec une membrane **M2** pour former un flux **F5** comprenant le trifluoroéthylène et un flux **F6** comprenant le chlorotrifluoroéthylène ; ladite membrane **M2** étant en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polyoléfine, polyéther, polyimide, polyméthylméthacrylate, cellulose ou polyfluorure de vinylidène.
- [0035] Selon un mode de réalisation préféré, ladite membrane **M2** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène, polyméthylpentène, poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] ou poly(oxyde de phénylène) ou polyimide ou acétate de cellulose.
- [0036] Selon un cinquième aspect, la présente invention fournit un procédé de séparation d'un mélange comprenant du trifluoroéthylène et un hydrofluorocarbure ; ledit procédé comprenant une étape de mise en contact dudit mélange avec une membrane **M4** pour former un flux **F9** comprenant trifluoroéthylène et un flux **F10** comprenant ledit hydrofluorocarbure.
- [0037] Selon un mode de réalisation préféré, ladite membrane **M4** étant en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polyoléfine, polyéther, polyimide, polyaramide, polyamide, polysulfone, polyfluorure de vinylidène, cellulose, polyméthylméthacrylate, polytétrafluoroéthylène, polyfluorure de vinyl, polychlorotrifluoroéthylène, polyéthylènetétrafluoroéthylène ou copolymère tétrafluoroéthylène/perfluorovinyléther éventuellement substitué par un groupement SO₃H.
- [0038] Selon un mode de réalisation préféré, ladite membrane **M4** est choisie parmi un film, une structure stratifiée, des fibres creuses et des fibres revêtues.
- [0039] Selon un mode de réalisation préféré, ladite membrane **M4** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polyoléfine, polyéther, polyimide et cellulose.
- [0040] Selon un mode de réalisation préféré, ladite membrane **M4** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène, polyméthylpentène, acétate de

cellulose, polyimide, poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] et poly(oxyde de phénylène).

- [0041] Selon un mode de réalisation préféré, ladite membrane **M4** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène ou en polyméthylpentène.
- [0042] Selon un mode de réalisation préféré, ledit hydrofluorocarbure est un hydrofluoroalcane sélectionné parmi le groupe consistant en pentafluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, 1,1-difluoroéthane, 1,2-difluoroéthane, 1,1,2-trifluoroéthane, fluorométhane, difluorométhane, trifluorométhane, 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, 1,1,1,2,3-pentafluoropropane, 1,1,1,3,3-pentafluoropropane et 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane.
- [0043] De préférence, ledit hydrofluorocarbure est un hydrofluoroalcane sélectionné parmi le groupe consistant en pentafluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, 1,1-difluoroéthane, 1,2-difluoroéthane, 1,1,2-trifluoroéthane.
- [0044] De préférence, ladite membrane **M4** a une sélectivité supérieure à 10, avantageusement supérieure à 15, de préférence supérieure à 20, plus préférentiellement supérieure à 25, en particulier supérieure à 30 ; ladite sélectivité étant calculée par le rapport entre la perméabilité du trifluoroéthylène et la perméabilité dudit hydrofluoroalcane à travers ladite membrane **M4**.
- [0045] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, ledit hydrofluorocarbure est un hydrofluoroalcane sélectionné parmi le groupe consistant en pentafluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, et ladite membrane **M4** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène, polyméthylpentène, acétate de cellulose, polyimide, poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] et poly(oxyde de phénylène).
- [0046] Selon un mode de réalisation préféré, particulièrement préféré, ledit hydrofluorocarbure est un hydrofluoroalcane sélectionné parmi le groupe consistant en pentafluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, et ladite membrane **M4** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène ou en polyméthylpentène, de préférence en polyméthylpentène.
- [0047] Selon ce cinquième aspect, la présente invention fournit également un procédé de production du trifluoroéthylène comprenant une étape A1) de déhydrofluoration du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane ou une étape de réaction entre le chlorodifluorométhane et le chlorofluorométhane pour former un courant comprenant du trifluoroéthylène et du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane ; et une étape B1) de séparation d'un courant comprenant du trifluoroéthylène et un hydrofluorocarbure selon le cinquième aspect de la présente invention avec une membrane **M4** pour former un flux **F9'** comprenant du trifluoroéthylène et un flux **F10'** comprenant ledit hydrofluorocarbure.
- [0048] Selon un mode de réalisation préféré, ledit hydrofluorocarbure est un hydrofluoro-

roalcane sélectionné parmi le groupe consistant en pentafluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, et ladite membrane **M4** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène, polyméthylpentène, acétate de cellulose, polyimide, poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] et poly(oxyde de phénylène).

- [0049] Selon un mode de réalisation préféré, ledit hydrofluorocarbure est le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et ladite membrane **M4** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène, polyméthylpentène, acétate de cellulose, polyimide, poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] et poly(oxyde de phénylène).

Description détaillée de l'invention

Séparation de l'hydrogène d'un fluorocarbure

- [0050] Selon un premier aspect, la présente invention concerne un procédé de purification d'un fluorocarbure à partir d'un mélange comprenant ledit fluorocarbure et de l'hydrogène. Ledit procédé comprend une étape (a) de mise en contact dudit mélange avec une membrane **M1** pour former un flux **F1** comprenant le fluorocarbure et un flux **F2** comprenant l'hydrogène.
- [0051] De préférence, ledit mélange comprend une teneur molaire en H₂ inférieure à 50%, de préférence inférieure à 25% sur base de la quantité totale en mole du mélange. De préférence, ledit mélange comprend une teneur molaire en H₂ supérieure à 1%, de préférence supérieure à 5%, en particulier supérieure à 10% sur base de la quantité totale en mole du mélange.
- [0052] De préférence, ledit mélange est sous forme gazeuse.
- [0053] Le présent procédé permet ainsi de produire un flux **F1** enrichi en fluorocarbure par rapport au mélange initial avant la mise en contact avec la membrane. De préférence, ledit flux **F1** a une teneur molaire diminuée en hydrogène par rapport audit mélange. Selon un mode de réalisation préféré, ledit flux **F1** comprend au moins 25% en poids de fluorocarbure, avantageusement au moins 30% de poids de fluorocarbure, de préférence au moins 35% en poids de fluorocarbure, plus préférentiellement au moins 40% en poids de fluorocarbure, en particulier au moins 45% en poids de fluorocarbure, plus particulièrement au moins 50% en poids de fluorocarbure sur base du poids total dudit flux **F1**.
- [0054] De préférence, ledit flux **F1** comprend moins de 20% en poids d'hydrogène sur base du poids total dudit flux **F1**. Avantageusement, ledit flux **F1** comprend moins de 15% en poids d'hydrogène, de préférence moins de 10% en poids, en particulier moins de 5% en poids, plus particulièrement moins de 1% en poids sur base du poids total dudit flux **F1**.
- [0055] Dans le présent procédé, le flux **F2** est enrichi en hydrogène. Selon un mode de réa-

lisation préféré, ledit flux **F2** a une teneur molaire augmentée en hydrogène par rapport audit mélange. De préférence, ledit flux **F2** comprend au moins 25% en poids d'hydrogène, plus préférentiellement au moins 50% en poids d'hydrogène, en particulier au moins 75% en poids d'hydrogène, plus particulièrement au moins 80% en poids d'hydrogène, de manière privilégiée au moins 95% en poids d'hydrogène sur base du poids total dudit flux **F2**.

[0056] Le fluorocarbure se réfère à un composé comprenant au moins un atome de fluor et au moins un atome de carbone. Le fluorocarbure peut être par exemple un hydrofluoroalcane, hydrofluorooléfine, hydrochlorofluoroalcane, hydrochlorofluorooléfine. Le terme hydrofluoroalcane se réfère à un composé alcane comprenant, comme substituants des atomes de carbone, des atomes d'hydrogène et un ou plusieurs atome(s) de fluor. Le terme hydrofluorooléfine se réfère à une oléfine comprenant au moins une double liaison carbone-carbone, et comme substituants des atomes de carbone des atomes d'hydrogène et un ou plusieurs atome(s) de fluor. Le terme hydrochlorofluoroalcane se réfère à un composé alcane comprenant, comme substituants des atomes de carbone des atomes d'hydrogène, un ou plusieurs atome(s) de chlore et un ou plusieurs atome(s) de fluor. Le terme hydrochlorofluorooléfine se réfère à une oléfine comprenant au moins une double liaison carbone-carbone, et comme substituants des atomes de carbone des atomes d'hydrogène, un ou plusieurs atome(s) de chlore et un ou plusieurs atome(s) de fluor.

[0057] De préférence, ledit fluorocarbure comprend un, deux, trois ou quatre atome(s) de carbone.

[0058] De préférence, ledit fluorocarbure est sélectionné parmi le groupe consistant en fluorométhane, difluorométhane, trifluorométhane, trifluoroéthylène, 1,1-difluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, fluoroéthane, pentafluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, 1,1-difluoroéthane, 1,2-difluoroéthane, 1,1,2-trifluoroéthane, 1,1,1-trifluoroéthane, 2-chloro-1,1,2-trifluoroéthane, 1-chloro-1,1,2-trifluoroéthane, 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane, 3,3,3-trifluoropropène, hexafluoropropène, 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane, 1,1,2,2,3,3-hexafluoropropane, 1,1,1,2,2,3-hexafluoropropane, 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane, 1,1,2,2,3-pentafluoropropane, 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, 1,1,2,3,3-pentafluoropropane, 1,1,1,2,3-pentafluoropropane, 1,1,1,3,3-pentafluoropropane, 2-chloro-1,1,1,2-tétrafluoropropane, 3-chloro-1,1,1,3-tétrafluoropropane, 2,3-dichloro-1,1,1-trifluoropropane, 1,1,3,3,3-pentafluoropropène, 1,1,2,3,3-pentafluoropropène, 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène, 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, 2,3,3,3-tétrafluoropropène, 1,3,3,3-tétrafluoropropène,

1,1,2,3-tétrafluoropropène, 1,1,3,3-tétrafluoropropène, 1,2,3,3-tétrafluoropropène, 1,1,3-trifluoropropène, 1,1,2-trifluoropropène, 3,3,3-trifluoropropène, 1,2,3-trifluoropropène, 2,3,3-trifluoropropène, 1,3,3-trifluoropropène, 1,1-difluoropropène, 1,2-difluoropropène, 2,3-difluoropropène, et 3,3-difluoropropène.

[0059] En particulier, le fluorocarbure est sélectionné parmi le groupe consistant en trifluoroéthylène, 1,1-difluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, pentafluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, 1,1-difluoroéthane, 1,2-difluoroéthane, 1,1,2-trifluoroéthane, 2-chloro-1,1,2-trifluoroéthane, 1-chloro-1,1,2-trifluoroéthane, 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane, difluorométhane, trifluorométhane, 2,3,3,3-tétrafluoropropène, 1,3,3,3-tétrafluoropropène, 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène, 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, 1,1,1,2,3-pentafluoropropane, 1,1,1,3,3-pentafluoropropane, 3-chloro-1,1,1,3-tétrafluoropropane, 2-chloro-1,1,1,2-tétrafluoropropane, 2,3-dichloro-1,1,1-trifluoropropane, hexafluoropropène, 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, 3,3,3-trifluoropropène et 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane.

[0060] Plus particulièrement, le fluorocarbure est sélectionné parmi le groupe consistant en trifluoroéthylène, 1,1-difluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, pentafluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, 1,1-difluoroéthane, 1,2-difluoroéthane, 1,1,2-trifluoroéthane, 2-chloro-1,1,2-trifluoroéthane, 1-chloro-1,1,2-trifluoroéthane, 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane, difluorométhane et trifluorométhane.

[0061] Dans la présente demande, le terme membrane se réfère à une membrane qui est sélectivement perméable à un ou plusieurs composés de sorte qu'elle permet aux différents composés de migrer à travers celle-ci à différents débits. La membrane restreint le mouvement des molécules qui la traversent de sorte que certaines molécules se déplacent plus lentement que d'autres ou sont complètement exclues (c'est-à-dire imperméable). Par exemple, la membrane peut être sélectivement perméable au fluorocarbure et imperméable (ou faiblement perméable) à l'hydrogène.

[0062] La perméabilité d'une membrane dépend de sa capacité à limiter ou non la diffusion de ces composés à travers celle-ci. Les membranes peuvent séparer sélectivement les composants sur une large gamme de paramètres de solubilité et tailles moléculaires, des matériaux macromoléculaires aux simples composés ioniques ou covalents. La propriété déterminante pour les performances de la membrane est principalement la sélectivité. Le procédé de séparation membranaire se caractérise par le fait qu'un flux d'alimentation est divisé en deux flux : rétentat et perméat. Le rétentat est la partie de l'alimentation qui ne passe pas (ou peu) à travers la membrane, tandis que le perméat est la partie de la charge qui traverse la membrane.

- [0063] Dans la présente demande, le rétentat peut être un des flux décrits en fonction de la membrane utilisée et des composés considérés.
- [0064] Contrairement aux procédés de distillation, la séparation par membrane ne nécessite pas de séparation de phases, ce qui permet généralement d'importantes économies d'énergie par rapport aux procédés de distillation. Les coûts d'investissement peuvent également être réduits car les processus de séparation par membrane n'ont généralement pas de pièces mobiles, pas de schémas de contrôle complexes et peu d'équipements auxiliaires par rapport aux autres processus de séparation connus dans l'art.
- [0065] Les membranes peuvent être produites avec une sélectivité extrêmement élevée pour les composants à séparer. En général, les valeurs de la sélectivité sont bien supérieures aux valeurs typiques de volatilité relative pour les opérations de distillation. Les procédés de séparation par membrane peuvent également être en mesure de récupérer des composants mineurs mais précieux du flux principal sans coût énergétique substantiel. Les procédés de séparation membranaire sont potentiellement meilleurs pour l'environnement puisque l'approche membranaire nécessite l'utilisation de matériaux relativement simples et non nocifs.
- [0066] Selon un mode de réalisation préféré, ladite membrane **M1** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polyoléfine, polyéther, polyimide, polyaramide, polyamide, polysulfone, polyfluorure de vinylidène, cellulose, polyméthylméthacrylate, polytétrafluoroéthylène, polyfluorure de vinyl, polychlorotrifluoroéthylène, polyéthylènetétrafluoroéthylène ou copolymère tétrafluoroéthylène/perfluorovinyléther éventuellement substitué par un groupement SO_3H .
- [0067] De préférence, ladite membrane **M1** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polyoléfine, polyéther, polyimide, polyméthylméthacrylate, cellulose ou polyfluorure de vinylidène.
- [0068] Dans la présente demande, le terme polyoléfine se réfère notamment au polyéthylène, polypropylène, polyméthylpropène, polybutène, polypentène, polyméthylpentène, polyméthylbutène, polyhexène, polyméthylpentène et polyéthylbutène.
- [0069] Dans la présente demande, le terme polyéther se réfère notamment à un polyaryléther comprenant l'unité monomérique $[-\text{O}-\text{Ar}-]$ ou $[-\text{Ar}^1-\text{O}-\text{Ar}^2-]$ dans laquelle Ar, Ar^1 et Ar^2 sont indépendamment les uns des autres un cycle aromatique comprenant de 6 à 12 atomes de carbone optionnellement substitué par un ou plusieurs groupements fonctionnels C1-C10 alkyle ; de préférence Ar est un groupement phényle optionnellement substitué par un, deux, trois ou quatre groupements fonctionnels C1-C3 alkyle. En particulier, le polyéther est le poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] ou le poly(oxyde de phénylène).
- [0070] Dans la présente demande, la cellulose est de préférence de l'acétate de cellulose.

- [0071] On peut considérer qu'il y a une séparation entre l'hydrogène et ledit fluorocarbure lorsque la sélectivité est supérieure à 2. Plus la sélectivité est élevée, plus la séparation est efficace. Le procédé est particulièrement efficace lorsque la sélectivité est supérieure à 5, de préférence supérieure à 9, en particulier supérieure à 20.
- [0072] Lorsque la perméabilité de ladite membrane **M1** vis-à-vis de l'hydrogène est supérieure à la perméabilité de ladite membrane **M1** vis-à-vis dudit fluorocarbure, la sélectivité est calculée par le rapport entre la perméabilité de l'hydrogène et la perméabilité dudit fluorocarbure considéré à travers ladite membrane **M1**, i.e. sélectivité = [perméabilité de l'hydrogène] / [perméabilité dudit fluorocarbure]. Alternativement, lorsque la perméabilité de ladite membrane **M1** vis-à-vis du fluorocarbure est supérieure à la perméabilité de ladite membrane vis-à-vis de l'hydrogène, la sélectivité est calculée par le rapport entre la perméabilité du fluorocarbure considéré et la perméabilité de l'hydrogène à travers ladite membrane, i.e. sélectivité = [perméabilité de dudit fluorocarbure] / [perméabilité de l'hydrogène].
- [0073] De préférence, ladite membrane **M1** a une sélectivité supérieure à 4, avantageusement supérieure à 5, de préférence supérieure à 6, plus préférentiellement supérieure à 7, en particulier supérieure à 8, plus particulièrement supérieure à 9 ; ladite sélectivité étant calculée par le rapport entre la perméabilité de l'hydrogène et la perméabilité dudit fluorocarbure à travers celle-ci. En particulier, la sélectivité de ladite membrane **M1** peut être supérieure à 10, ou supérieure à 12, ou supérieure à 14, ou supérieure à 16, ou supérieure à 18, ou supérieure à 20, ou supérieure à 22, ou supérieure à 24, ou supérieure à 26, ou supérieure à 28, ou supérieure à 30, ou supérieure à 32, ou supérieure à 34, ou supérieure à 36, ou supérieure à 38, ou supérieure à 40 ; ladite sélectivité étant calculée par le rapport entre la perméabilité de l'hydrogène et la perméabilité dudit fluorocarbure à travers ladite membrane **M1**.
- [0074] Alternativement, ladite membrane **M1** a une sélectivité supérieure à 4, avantageusement supérieure à 5, de préférence supérieure à 6, plus préférentiellement supérieure à 7, en particulier supérieure à 8, plus particulièrement supérieure à 9 ; ladite sélectivité étant calculée par le rapport entre la perméabilité dudit fluorocarbure et la perméabilité de l'hydrogène à travers ladite membrane **M1**. En particulier, la sélectivité de ladite membrane **M1** peut être supérieure à 10, ou supérieure à 12, ou supérieure à 14, ou supérieure à 16, ou supérieure à 18, ou supérieure à 20, ou supérieure à 22, ou supérieure à 24, ou supérieure à 26, ou supérieure à 28, ou supérieure à 30, ou supérieure à 32, ou supérieure à 34, ou supérieure à 36, ou supérieure à 38, ou supérieure à 40 ; ladite sélectivité étant calculée par le rapport entre la perméabilité dudit fluorocarbure et la perméabilité de l'hydrogène à travers membrane **M1**.
- [0075] L'étape (a) peut être mis en œuvre sur une large gamme de température et de pression.

- [0076] De préférence, l'étape (a) de mise en contact dudit mélange avec ladite membrane **M1** est mise en œuvre à une pression de 0,1 bara à 30 bara, avantageusement de 0,2 bara à 25 bara, de préférence de 0,3 bara à 20 bara, plus préférentiellement de 0,4 bara à 15 bara, en particulier de 0,5 bara à 10 bara, plus particulièrement de 0,5 bara à 5 bara.
- [0077] De préférence, l'étape (a) de mise en contact dudit mélange avec ladite membrane **M1** est mise en œuvre à une température de 0°C à 150°C, avantageusement de 0°C à 125°C, de préférence de 5°C à 100°C, plus préférentiellement de 10 à 75°C, en particulier de 10 à 50°C.
- [0078] Lors de la mise en œuvre du procédé, une différence de pression est constatée entre l'entrée de la membrane et la sortie de la membrane. La pression différentielle exprimée ici correspond à la différence de pression existant entre l'entrée et la sortie de ladite membrane. De préférence, la pression différentielle est de 1 à 3000 kPa, de préférence de 50 à 2000 kPa, en particulier de 100 à 1000 kPa, plus particulièrement de 100 à 500 kPa.
- [0079] Selon un mode de réalisation particulier, ledit fluorocarbure est le trifluoroéthylène. De préférence, lorsque ledit fluorocarbure est le trifluoroéthylène, ladite membrane **M1** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polyoléfine ou polyéther ou polyfluorure de vinylidène ou cellulose ou polyimide ; en particulier ladite membrane **M1** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène ou en polyméthylpentène ou en poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] ou en poly(oxyde de phénylène) ou polyfluorure de vinylidène ou cellulose ou polyimide.
- [0080] Selon un autre mode de réalisation particulier, ledit fluorocarbure est le 2,3,3,3-tétrafluoropropène. De préférence, lorsque ledit fluorocarbure est le 2,3,3,3-tétrafluoropropène, ladite membrane **M1** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polyoléfine ou polyéther ou polyfluorure de vinylidène ou cellulose ou polyimide; en particulier ladite membrane **M1** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène ou en polyméthylpentène ou en poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] ou en poly(oxyde de phénylène) ou polyfluorure de vinylidène ou acétate de cellulose ou polyimide.
- [0081] Selon un autre mode de réalisation particulier, ledit fluorocarbure est le pentafluoroéthane. De préférence, lorsque ledit fluorocarbure est le pentafluoroéthane, ladite membrane **M1** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polyoléfine ou polyéther ou polyfluorure de vinylidène ou cellulose ou polyimide; en particulier ladite membrane **M1** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène ou en polyméthylpentène ou en poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] ou en poly(oxyde de phénylène) ou polyfluorure de vinylidène ou acétate de cellulose ou polyimide.

- [0082] Selon un autre mode de réalisation particulier, ledit fluorocarbure est l'hexafluoropropène. De préférence, lorsque ledit fluorocarbure est l'hexafluoropropène, ladite membrane **M1** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polyoléfine ou polyéther ou polyfluorure de vinylidène ou cellulose ou polyimide ; en particulier ladite membrane **M1** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène ou en polyméthylpentène ou en poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] ou en poly(oxyde de phénylène) ou polyfluorure de vinylidène ou acétate de cellulose ou polyimide.
- [0083] Selon un autre mode de réalisation particulier, ledit fluorocarbure est le 1,1,1,2,3-pentafluoropropène. De préférence, lorsque ledit fluorocarbure est le 1,1,1,2,3-pentafluoropropène, ladite membrane **M1** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polyoléfine ou polyéther ou polyfluorure de vinylidène ou cellulose ou polyimide ; en particulier ladite membrane **M1** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène ou en polyméthylpentène ou en poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] ou en poly(oxyde de phénylène) ou polyfluorure de vinylidène ou acétate de cellulose ou polyimide.
- [0084] Selon un autre mode de réalisation particulier, ledit fluorocarbure est le 1,1-difluoroéthylène. De préférence, lorsque ledit fluorocarbure est le 1,1-difluoroéthylène, ladite membrane **M1** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polyoléfine ou polyéther ou polyfluorure de vinylidène ou cellulose ou polyimide ; en particulier ladite membrane **M1** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène ou en polyméthylpentène ou en poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] ou en poly(oxyde de phénylène) ou polyfluorure de vinylidène ou acétate de cellulose ou polyimide.
- [0085] Selon un autre mode de réalisation particulier, ledit fluorocarbure est le 1,2-difluoroéthylène (E et/ou Z). De préférence, lorsque ledit fluorocarbure est le 1,2-difluoroéthylène (E et/ou Z), ladite membrane **M1** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polyoléfine ou polyéther ou polyfluorure de vinylidène ou cellulose ou polyimide ; en particulier ladite membrane **M1** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène ou en polyméthylpentène ou en poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] ou en poly(oxyde de phénylène) ou polyfluorure de vinylidène ou acétate de cellulose ou polyimide.
- [0086] Selon un autre mode de réalisation particulier, ledit fluorocarbure est le chlorotrifluoroéthylène. De préférence, lorsque ledit fluorocarbure est le chlorotrifluoroéthylène, ladite membrane **M1** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polyoléfine ou polyéther ou polyfluorure de vinylidène ou cellulose ou polyimide ; en particulier ladite membrane **M1** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène ou en polyméthylpentène ou en

poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] ou en poly(oxyde de phénylène) ou poly-fluorure de vinylidène ou acétate de cellulose ou polyimide.

- [0087] Selon un mode de réalisation préféré, dans le présent procédé, l'hydrogène est de préférence sous forme anhydre. Selon un mode de réalisation préféré, le fluorocarbure est de préférence sous forme anhydre. 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.
- [0088] Ledit mélange utilisé dans le présent procédé et mis en contact avec ladite membrane **M1** peut également contenir de l'azote. Lorsque ce mélange est soumis à l'étape (a) du présent procédé ledit flux **F1** comprend également l'azote. Ledit flux **F1** peut être soumis à une seconde étape de purification par membrane. Ledit procédé comprend une étape (b) de mise en contact dudit flux **F1** avec une membrane **M1'** pour former un flux **F3** comprenant ledit fluorocarbure et un flux **F4** comprenant de l'azote.
- [0089] Selon un premier mode de réalisation, ladite membrane **M1'** peut être plus perméable audit fluorocarbure qu'à l'azote. Ainsi, ladite membrane **M1'** a une sélectivité supérieure à 2, avantageusement supérieure à 3, de préférence supérieure à 4, plus préférentiellement supérieure à 5, en particulier supérieure à 6, plus particulièrement supérieure à 7 ; ladite sélectivité étant calculée par le rapport entre la perméabilité dudit fluorocarbure et la perméabilité de l'azote à travers ladite membrane **M1'**.
- [0090] De préférence, dans ce mode de réalisation, ledit fluorocarbure est une hydrofluorooléfine ou une hydrochlorofluorooléfine. En particulier, ledit fluorocarbure est une hydrofluorooléfine. Plus particulièrement, l'étape b) peut être mise en œuvre dans les conditions décrites ci-après dans le mode de réalisation 1 selon le procédé de séparation de l'azote d'un fluorocarbure.
- [0091] De préférence, dans ce mode de réalisation, ladite membrane **M1'** est en polyoléfine, polyéther ou contient un groupement fonctionnel siloxane. De préférence, ladite seconde membrane est en polypropylène, polyméthylpentène ou polyalkylsiloxane. Le polyalkylsiloxane est de préférence le polydiméthylsiloxane.
- [0092] Alternativement, selon un second mode de réalisation, ladite membrane **M1'** est plus perméable à l'azote qu'au fluorocarbure. Ainsi, ladite membrane **M1'** a une sélectivité supérieure à 2, avantageusement supérieure à 3, de préférence supérieure à 4, plus préférentiellement supérieure à 5, en particulier supérieure à 6, plus particulièrement supérieure à 7 ; ladite sélectivité étant calculée par le rapport entre la perméabilité de l'azote et la perméabilité dudit fluorocarbure à travers ladite membrane **M1'**. En particulier, la sélectivité de ladite membrane **M1'** peut être supérieure à 10, ou supérieure à 12, ou supérieure à 14, ou supérieure à 16, ou supérieure à 18, ou supérieure à 20, ou supérieure à 22, ou supérieure à 24, ou supérieure à 26, ou supérieure à 28, ou su-

périeure à 30, ou supérieure à 32, ou supérieure à 34, ou supérieure à 36, ou supérieure à 38, ou supérieure à 40 ; ladite sélectivité étant calculée par le rapport entre la perméabilité dudit fluorocarbure et la perméabilité de l'azote à travers ladite membrane **M1'**. De préférence, dans ce mode de réalisation, ledit fluorocarbure est un hydrofluoroalcane ou un hydrochlorofluoroalcane, en particulier un hydrofluoroalcane. Plus particulièrement, l'étape b) peut être mise en œuvre dans les conditions décrites ci-après dans le mode de réalisation 2 selon le procédé de séparation de l'azote d'un fluorocarbure. En particulier, dans ce mode de réalisation, ladite membrane **M1'** est en polyoléfine. Plus particulièrement, ladite membrane **M1'** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polyéthylène, polypropylène, polyméthylpropène, polybutène, polypentène, polyméthylpentène, polyméthylbutène, polyhexène, polyméthylpentène et polyéthylbutène. De manière privilégiée, ladite membrane **M1'** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en est en polypropylène ou en polyméthylpentène.

[0093] Alternativement, selon un troisième mode de réalisation, lorsque ledit mélange contient de l'azote, de l'hydrogène et le fluorocarbure, l'étape (a) du présent procédé permet de séparer simultanément l'azote et l'hydrogène du fluorocarbure. Ainsi, dans ce mode de réalisation, le présent procédé comprend une étape (a) de mise en contact dudit mélange avec une membrane **M1''** pour former un flux **F1'** comprenant le fluorocarbure et un flux **F2'** comprenant l'hydrogène et de l'azote. Ladite membrane **M1''** peut avoir une sélectivité supérieure à 5, avantageusement supérieure à 10, de préférence supérieure à 15, plus préférentiellement supérieure à 20, en particulier supérieure à 25, plus particulièrement supérieure à 30 lorsque celle-ci est calculée par le rapport entre la perméabilité dudit fluorocarbure et la perméabilité de l'azote à travers ladite membrane **M1''** ; et ladite première membrane peut avoir une sélectivité supérieure à 5, avantageusement supérieure à 10, de préférence supérieure à 15, plus préférentiellement supérieure à 20, en particulier supérieure à 25, plus particulièrement supérieure à 30 lorsque celui-ci est calculée par le rapport entre la perméabilité dudit fluorocarbure et la perméabilité de l'hydrogène à travers ladite membrane **M1''**. Alternativement, ladite membrane **M1''** peut avoir une sélectivité supérieure à 5, avantageusement supérieure à 10, de préférence supérieure à 15, plus préférentiellement supérieure à 20, en particulier supérieure à 25, plus particulièrement supérieure à 30 lorsque celle-ci est calculée par le rapport entre la perméabilité de l'azote et la perméabilité dudit fluorocarbure à travers ladite membrane **M1''** ; et ladite membrane **M1''** peut avoir une sélectivité supérieure à 5, avantageusement supérieure à 10, de préférence supérieure à 15, plus préférentiellement supérieure à 20, en particulier supérieure à 25, plus particulièrement supérieure à 30 lorsque celle-ci est calculée par le rapport entre la perméabilité de l'hydrogène et la perméabilité dudit fluorocarbure à

travers ladite membrane **M1''**.

- [0094] Alternativement, selon un quatrième mode de réalisation, lorsque ledit mélange contient de l'azote, de l'hydrogène et le fluorocarbure, l'azote peut être séparé du fluorocarbure et de l'hydrogène avant l'étape (a) du présent procédé. Dans ce cas, le présent procédé comprend une étape de mise en contact dudit mélange avec une membrane **M1'** pour former un flux **F1''** comprenant le fluorocarbure et l'hydrogène et un flux **F2''** comprenant l'azote. Ledit flux **F1''** est ensuite soumis à l'étape (a) selon le présent procédé, i.e. ledit flux **F1''** est mis en contact avec ladite membrane **M1** telle que définie ci-dessus selon le premier aspect de l'invention.
- [0095] Dans ce cas, ladite membrane **M1'** peut avoir une sélectivité supérieure à 2, avantageusement supérieure à 3, de préférence supérieure à 4, plus préférentiellement supérieure à 5, en particulier supérieure à 6, plus particulièrement supérieure à 7 lorsque celle-ci est calculée par le rapport entre la perméabilité dudit fluorocarbure et la perméabilité de l'azote à travers celle-ci ; et ladite membrane **M1'** peut avoir une sélectivité supérieure à 2, avantageusement supérieure à 3, de préférence supérieure à 4, plus préférentiellement supérieure à 5, en particulier supérieure à 6, plus particulièrement supérieure à 7 lorsque celle-ci est calculée par le rapport entre la perméabilité de l'hydrogène et la perméabilité de l'azote à travers celle-ci. Alternativement, selon ce quatrième mode de réalisation, ladite membrane **M1'** peut avoir une sélectivité supérieure à 2, avantageusement supérieure à 3, de préférence supérieure à 4, plus préférentiellement supérieure à 5, en particulier supérieure à 6, plus particulièrement supérieure à 7 lorsque celle-ci est calculée par le rapport entre la perméabilité de l'azote et la perméabilité dudit fluorocarbure à travers celle-ci ; et ladite membrane **M1'** peut avoir une sélectivité supérieure à 2, avantageusement supérieure à 3, de préférence supérieure à 4, plus préférentiellement supérieure à 5, en particulier supérieure à 6, plus particulièrement supérieure à 7 lorsque celle-ci est calculée par le rapport entre la perméabilité de l'azote et la perméabilité de l'hydrogène à travers celle-ci. Ainsi, dans ce mode de réalisation ladite membrane **M1'** peut être en un matériau tel que décrit ci-dessus dans le premier ou le second mode de réalisation en fonction dudit fluorocarbure considéré.
- [0096] Dans ce premier aspect de la présente invention, ladite membrane **M1**, ladite membrane **M1'** et la membrane **M1''** sont sélectionnées indépendamment les unes des autres parmi un film, une structure stratifiée, des fibres creuses et des fibres revêtues. La membrane est sélectionnée en fonction de sa sélectivité vis-à-vis des composés à séparer. La membrane peut être fournie sur un support inerte.
- [0097] Ci-dessous, la présente demande décrit un procédé de séparation de l'azote d'un fluorocarbure. Les modes de réalisation particuliers décrits dans cet aspect de l'invention peuvent se combiner avec le premier aspect de la présente invention.

[0098] De manière générale, l'étape b) est mise en œuvre à une pression de 0,1 bara à 30 bara, avantageusement de 0,2 bara à 25 bara, de préférence de 0,3 bara à 20 bara, plus préférentiellement de 0,4 bara à 15 bara, en particulier de 0,5 bara à 10 bara, plus particulièrement de 0,5 bara à 5 bara. De préférence, l'étape b) est mise en œuvre à une température de 0°C à 150°C, avantageusement de 0°C à 125°C, de préférence de 5°C à 100°C, plus préférentiellement de 10 à 75°C, en particulier de 10 à 50°C. Lors de la mise en œuvre de cette étape, une différence de pression est constatée entre l'entrée de la membrane et la sortie de la membrane. La pression différentielle exprimée ici correspond à la différence de pression existant entre l'entrée et la sortie de ladite membrane. De préférence, la pression différentielle est de 1 à 3000 kPa, de préférence de 50 à 2000 kPa, en particulier de 100 à 1000 kPa, plus particulièrement de 100 à 500 kPa.

Séparation de l'azote d'un fluorocarbure

Mode de réalisation 1

- [0099] Selon un autre aspect de la présente invention, un procédé de séparation d'un mélange comprenant une hydrofluorooléfine et de l'azote est fourni. Selon un mode de réalisation préféré, ledit procédé comprend une étape de mise en contact dudit mélange avec une membrane **M3** pour former un flux **F7** comprenant ladite une hydrofluorooléfine et un flux **F8** comprenant l'azote. De préférence, ladite membrane **M3** est en un matériau contenant un groupement fonctionnel siloxane.
- [0100] De préférence, ladite membrane **M3** est en un matériau contenant un groupement fonctionnel de formule $[-(R)(R')Si-O]_n-$ avec R et R' indépendamment sélectionné parmi le groupe consistant en hydrogène, C1-C20 alkyle, C3-C10 cycloalkyle, C6-C12 aryle ; et n étant un entier supérieur à 50, de préférence supérieur à 100, en particulier supérieur à 1000.
- [0101] De préférence, ladite membrane **M3** est en polyalkylsiloxane. Selon la présente invention, dans le composé polyalkylsiloxane, le terme alkyl se rapportant à un radical de type C1-C10 alkyle.
- [0102] En particulier, ladite membrane **M3** est en polydiméthylsiloxane.
- [0103] Selon un mode de réalisation préféré, ladite membrane **M3** est choisie parmi un film, une structure stratifiée, des fibres creuses et des fibres revêtues.
- [0104] De préférence, ladite hydrofluorooléfine est sélectionnée parmi le groupe consistant en trifluoroéthylène, 1,1-difluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, 3,3,3-trifluoropropène, hexafluoropropène, 1,1,3,3,3-pentafluoropropène, 1,1,2,3,3-pentafluoropropène, 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, 2,3,3,3-tétrafluoropropène, 1,3,3,3-tétrafluoropropène, 1,1,2,3-tétrafluoropropène, 1,1,3,3-tétrafluoropropène, 1,2,3,3-tétrafluoropropène, 1,1,3-trifluoropropène,

1,1,2-trifluoropropène, 3,3,3-trifluoropropène, 1,2,3-trifluoropropène, 2,3,3-trifluoropropène, 1,3,3-trifluoropropène, 1,1-difluoropropène, 1,2-difluoropropène, 2,3-difluoropropène et 3,3-difluoropropène.

[0105] En particulier, ladite hydrofluorooléfine est sélectionnée parmi le groupe consistant en trifluoroéthylène, 1,1-difluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, 2,3,3,3-tétrafluoropropène, 1,3,3,3-tétrafluoropropène, 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, 1,1,1,2,3-pentafluoropropane, 1,1,1,3,3-pentafluoropropane, hexafluoropropène, 1,2,3,3,3-pentafluoropropène et 3,3,3-trifluoropropène.

[0106] De préférence, le procédé est mis en œuvre à une pression de 0,1 bara à 30 bara, avantageusement de 0,2 bara à 25 bara, de préférence de 0,3 bara à 20 bara, plus préférentiellement de 0,4 bara à 15 bara, en particulier de 0,5 bara à 10 bara, plus particulièrement de 0,5 bara à 5 bara. De préférence, cette étape est mise en œuvre à une température de 0°C à 150°C, avantageusement de 0°C à 125°C, de préférence de 5°C à 100°C, plus préférentiellement de 10 à 75°C, en particulier de 10 à 50°C. Lors de la mise en œuvre de ce procédé, une différence de pression est constatée entre l'entrée de la membrane et la sortie de la membrane. La pression différentielle exprimée ici correspond à la différence de pression existant entre l'entrée et la sortie de ladite membrane. De préférence, la pression différentielle est de 1 à 3000 kPa, de préférence de 50 à 2000 kPa, en particulier de 100 à 1000 kPa, plus particulièrement de 100 à 500 kPa.

[0107] De préférence, ladite membrane **M3** a une sélectivité supérieure à 5, avantageusement supérieure à 6, de préférence supérieure à 7, plus préférentiellement supérieure à 8, en particulier supérieure à 9 ; ladite sélectivité étant calculée par le rapport entre la perméabilité de ladite hydrofluorooléfine et la perméabilité de l'azote à travers ladite membrane **M3**.

[0108] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, ladite hydrofluorooléfine est le trifluoroéthylène et ladite membrane **M3** est en polydiméthylsiloxane.

[0109] Selon un autre mode de réalisation particulièrement préféré, ladite hydrofluorooléfine est le 2,3,3,3-tétrafluoropropène et ladite membrane **M3** est en polydiméthylsiloxane.

[0110] Selon un autre mode de réalisation particulièrement préféré, ladite hydrofluorooléfine est l'hexafluoropropène et ladite membrane **M3** est en polydiméthylsiloxane.

[0111] Selon un autre mode de réalisation particulièrement préféré, ladite hydrofluorooléfine est le 1,1,1,2,3-pentafluoropropène et ladite membrane **M3** est en polydiméthylsiloxane.

[0112] Selon un autre mode de réalisation particulièrement préféré, ladite hydrofluorooléfine est le 1,1-difluoroéthylène et ladite membrane **M3** est en polydiméthylsiloxane.

[0113] Selon un autre mode de réalisation particulièrement préféré, ladite hydrofluorooléfine est le 1,2-difluoroéthylène et ladite membrane **M3** est en polydiméthylsiloxane.

- [0114] Dans ce mode de réalisation, le présent procédé permet d'enrichir le flux **F7** en hydrofluorooléfine par rapport au mélange de départ. Le flux **F8** est quant à lui enrichi en azote par rapport au mélange initial.

Mode de réalisation 2

- [0115] Selon un autre aspect de la présente invention, un procédé de séparation d'un mélange comprenant un hydrofluoroalcane et de l'azote est fourni.
- [0116] Selon un mode de réalisation préféré, ledit procédé comprend une étape de mise en contact dudit mélange avec une membrane **M3'** pour former un flux **F7'** comprenant ledit hydrofluoroalcane et un flux **F8'** comprenant l'azote.
- [0117] De préférence, ladite membrane **M3'** est en polyoléfine.
- [0118] Selon un mode de réalisation préféré, ladite membrane **M3'** est choisie parmi un film, une structure stratifiée, des fibres creuses et des fibres revêtues.
- [0119] De préférence, ladite membrane **M3'** est en un matériau sélectionnée parmi le groupe consistant en polyéthylène, polypropylène, polyméthylpropène, polybutène, polypentène, polyméthylpentène, polyméthylbutène, polyhexène, polyméthylpentène et polyéthylbutène. En particulier, ladite membrane est en polypropylène ou en polyméthylpentène.
- [0120] Selon un mode de réalisation préféré, ledit hydrofluoroalcane est sélectionné parmi le groupe consistant en pentafluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, 1,1-difluoroéthane, 1,2-difluoroéthane, 1,1,2-trifluoroéthane, fluorométhane, difluorométhane, trifluorométhane, 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, 1,1,1,2,3-pentafluoropropane, 1,1,1,3,3-pentafluoropropane, et 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane.
- [0121] De préférence, ladite membrane **M3'** a une sélectivité supérieure à 10, avantageusement supérieure à 15, de préférence supérieure à 20, plus préférentiellement supérieure à 25, en particulier supérieure à 30 ; ladite sélectivité étant calculée par le rapport entre la perméabilité de l'azote et la perméabilité dudit hydrofluoroalcane à travers ladite membrane **M3'**.
- [0122] Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, ledit hydrofluoroalcane est le pentafluoroéthane et ladite membrane **M3'** est en polypropylène ou en polyméthylpentène, de préférence en polyméthylpentène.
- [0123] De préférence, le procédé est mis en œuvre à une pression de 0,1 bara à 30 bara, avantageusement de 0,2 bara à 25 bara, de préférence de 0,3 bara à 20 bara, plus préférentiellement de 0,4 bara à 15 bara, en particulier de 0,5 bara à 10 bara, plus particulièrement de 0,5 bara à 5 bara. De préférence, cette étape est mise en œuvre à une température de 0°C à 150°C, avantageusement de 0°C à 125°C, de préférence de 5°C à 100°C, plus préférentiellement de 10 à 75°C, en particulier de 10 à 50°C. Lors de la mise en œuvre de ce procédé, une différence de pression est constatée entre l'entrée de

la membrane et la sortie de la membrane. La pression différentielle exprimée ici correspond à la différence de pression existant entre l'entrée et la sortie de ladite membrane. De préférence, la pression différentielle est de 1 à 3000 kPa, de préférence de 50 à 2000 kPa, en particulier de 100 à 1000 kPa, plus particulièrement de 100 à 500 kPa.

[0124] Dans ce mode de réalisation, le présent procédé permet d'enrichir le flux **F7'** en hydrofluoroalcane par rapport au mélange de départ. Le flux **F8'** est quant à lui enrichi en azote par rapport au mélange initial.

[0125] De préférence, dans le mode de réalisation 1 et le mode de réalisation 2, l'azote est sous forme anhydre. De préférence, dans le mode de réalisation 1 et le mode de réalisation 2, l'hydrofluorooléfine et l'hydrofluoroalcane sont sous forme anhydre. 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.

Procédé de production du trifluoroéthylène

[0126] La présente demande décrit, dans le premier, second et troisième aspect de la présente invention, un procédé de séparation de l'hydrogène et/ou de l'azote d'un fluorocarbure. Le présent procédé est particulièrement intéressant dans le processus de purification d'un fluorocarbure tel que le trifluoroéthylène. Comme mentionné ci-dessus, le trifluoroéthylène est utilisé 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. Le trifluoroéthylène est également utilisé en tant que réfrigérant. Pour ces applications, une pureté élevée de trifluoroéthylène est recherchée tout en mettant en œuvre un procédé efficace et respectueux de l'environnement.

[0127] Ainsi, selon un quatrième aspect, la présente invention fournit un procédé de production du trifluoroéthylène. La présente invention fournit un procédé de production du trifluoroéthylène dans un réacteur muni d'un lit catalytique fixe comprenant un catalyseur, ledit procédé comprenant une étape A) de réaction du chlorotrifluoroéthylène avec de l'hydrogène en présence du catalyseur et en phase gazeuse pour produire un courant comprenant le trifluoroéthylène, du chlorotrifluoroéthylène et de l'hydrogène n'ayant pas réagi ; et une étape B) de mise en contact d'un courant comprenant du trifluoroéthylène, du chlorotrifluoroéthylène et optionnellement de l'hydrogène avec une membrane **M2** pour former un flux **F5** comprenant du trifluoroéthylène et optionnellement de l'hydrogène et un flux **F6** comprenant du chlorotrifluoroéthylène et optionnellement de l'hydrogène. De préférence, le courant comprenant du trifluoroéthylène, du chlorotrifluoroéthylène et de l'hydrogène utilisé à l'étape B) est ledit courant comprenant le trifluoroéthylène, du chlorotrifluoroéthylène

et de l'hydrogène n'ayant pas réagi produit à l'étape A). L'hydrogène peut être dans le flux **F5** ou dans le flux **F6** en fonction de la membrane **M2** utilisée.

[0128] De manière surprenante, il a été démontré par la présente demande qu'il était possible de séparer le trifluoroéthylène du chlorotrifluoroéthylène et/ou de l'hydrogène, tous deux matériaux de départ dans le présent procédé par séparation membranaire.

[0129] Il a été démontré que ladite membrane **M2** est particulièrement efficace pour éliminer la majeure partie du chlorotrifluoroéthylène, un des réactifs de départ n'ayant pas réagi à l'étape A) du présent procédé. La perméabilité de la membrane **M2** vis-à-vis du trifluoroéthylène est nettement différente de celle du chlorotrifluoroéthylène et éventuellement de celle de l'hydrogène. L'étape B) permet ainsi d'éliminer une quantité importante du chlorotrifluoroéthylène et optionnellement de l'hydrogène du flux de trifluoroéthylène (flux **F5**), ce qui permettra de faciliter les opérations de purification de celui-ci. Par exemple, le trifluoroéthylène est généralement séparé du chlorotrifluoroéthylène par distillation cryogénique. En mettant en œuvre l'étape B) du présent procédé, la distillation ultérieure sera facilitée et pourra par exemple être mise en œuvre dans une installation aux dimensions réduites. L'étape B) peut être mise en œuvre directement après l'étape A) ou ledit courant issu de l'étape A) peut être traité suivant les étapes i), ii) et iii) décrites ci-dessous avant de mettre en œuvre l'étape B). Dans ce cas, le courant soumis à l'étape B) comprend du trifluoroéthylène et du chlorotrifluoroéthylène ; l'hydrogène ayant été éliminé par l'étape iii) décrite ci-dessous.

[0130] Ainsi, ledit flux **F5** est enrichi en trifluoroéthylène par rapport au courant mis en œuvre à l'étape B). Ledit flux **F6** est enrichi en chlorotrifluoroéthylène par rapport au courant mis en œuvre à l'étape B).

[0131] De préférence, ledit flux **F6** comprenant le chlorotrifluoroéthylène et optionnellement de l'hydrogène est récupéré et recyclé à l'étape A). Le flux **F5** comprenant du trifluoroéthylène peut être purifié comme expliqué ci-après. Ladite étape B) permet d'éliminer tout ou partie du chlorotrifluoroéthylène et optionnellement de l'hydrogène n'ayant pas réagi à l'étape A). Cette étape permet ainsi de limiter la quantité de produits de départ non réagi dans les étapes ultérieures de purification, facilitant ainsi la purification du trifluoroéthylène comme expliqué ci-dessus.

[0132] Selon un mode de réalisation préféré, le procédé est mis en œuvre en continu.

[0133] Selon un mode de réalisation préféré, l'hydrogène est sous forme anhydre. Selon un mode de réalisation préféré, le chlorotrifluoroéthylène est sous forme anhydre. La mise en œuvre du procédé 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. Dans la présente demande, 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.

[0134] L'étape A) du procédé de production du trifluoroéthylène est mise en œuvre en présence d'un catalyseur. 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. 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. 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. 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.

[0135] 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. En particulier, 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, en présence d'hydrogène comme agent réducteur.

[0136] 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. 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. 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.

- [0137] Le procédé comprend, comme mentionné ci-dessus, une étape de réaction chlorotri-fluoroéthylène (CTFE) avec de l'hydrogène pour produire un courant comprenant du trifluoroéthylène. Cette 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. 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.

- [0138] 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. 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. 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. L'étape d'hydrogénolyse (étape A)) du présent procédé aboutit à la production d'un courant comprenant du trifluoroéthylène. Ledit courant peut également contenir de l'hydrogène et du chlorotrifluoroéthylène n'ayant pas réagi. Ledit courant peut également contenir de l'azote. Ledit courant peut comprendre également du HCl ou du HF ou un mélange des deux. Ledit courant peut également comprendre des impuretés organiques (telles que F143, F133 et autres organiques).
- [0139] L'étape B) résulte en la formation d'un flux **F5** comprenant du trifluoroéthylène et optionnellement de l'hydrogène et d'un flux **F6** comprenant du chlorotrifluoroéthylène et optionnellement de l'hydrogène.
- [0140] De préférence, ladite membrane **M2** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polyoléfine, polyéther, polyimide, polyaramide, polyamide, polysulfone, polyfluorure de vinylidène, cellulose, polyméthylméthacrylate, polytétrafluoroéthylène, polyfluorure de vinyl, polychlorotrifluoroéthylène, polyéthylènetétrafluoroéthylène ou copolymère tétrafluoroéthylène/perfluorovinyléther éventuellement substitué par un groupement SO_3H .
- [0141] De préférence, ladite membrane **M2** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polyoléfine, polyéther, polyimide, polyméthylméthacrylate, cellulose ou polyfluorure de vinylidène. Les termes polyoléfine et polyéther sont définis ci-dessus en relation avec le premier aspect de la présente invention. De préférence, la cellulose est de l'acétate de cellulose.
- [0142] En particulier, ladite membrane **M2** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène, polyméthylpentène, poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] ou poly(oxyde de phénylène) ou acétate de cellulose ou polyfluorure de vinylidène ou polyimide.
- [0143] De préférence, l'étape B) est mise en œuvre à une pression de 0,1 bara à 30 bara,

avantageusement de 0,2 bara à 25 bara, de préférence de 0,3 bara à 20 bara, plus préférentiellement de 0,4 bara à 15 bara, en particulier de 0,5 bara à 10 bara, plus particulièrement de 0,5 bara à 5 bara. Lors de la mise en œuvre l'étape B), une différence de pression est constatée entre l'entrée de la membrane et la sortie de la membrane. La pression différentielle exprimée ici correspond à la différence de pression existant entre l'entrée et la sortie de ladite membrane. De préférence, la pression différentielle est de 1 à 3000 kPa, de préférence de 50 à 2000 kPa, en particulier de 100 à 1000 kPa, plus particulièrement de 100 à 500 kPa. Il a été observé que la pression différentielle pouvait influencer la valeur de la perméabilité du chlorotrifluoroéthylène. Ainsi, pour obtenir une sélectivité supérieure à 5, lorsque celle-ci est calculée par le rapport entre la perméabilité du trifluoroéthylène et la perméabilité du chlorotrifluoroéthylène, une pression différentielle est d'environ 2,5 bars. Pour obtenir une sélectivité supérieure à 10, lorsque celle-ci est calculée par le rapport entre la perméabilité du trifluoroéthylène et la perméabilité du chlorotrifluoroéthylène, une pression différentielle est d'environ 3,5 bars.

- [0144] De préférence, l'étape B) est mise en œuvre à une température de 0°C à 150°C, avantageusement de 0°C à 125°C, de préférence de 5°C à 100°C, plus préférentiellement de 10 à 75°C, en particulier de 10 à 50°C.
- [0145] De préférence, ladite membrane **M2** a une sélectivité supérieure à 5, avantageusement supérieure à 6, de préférence supérieure à 7, plus préférentiellement supérieure à 8, en particulier supérieure à 9, lorsque celle-ci est calculée par le rapport entre la perméabilité de l'hydrogène et la perméabilité du trifluoroéthylène à travers ladite membrane **M2**.
- [0146] De préférence, ladite membrane **M2** a une sélectivité supérieure à 5, avantageusement supérieure à 6, de préférence supérieure à 7, plus préférentiellement supérieure à 8, en particulier supérieure à 9, lorsque celle-ci est calculée par le rapport entre la perméabilité du chlorotrifluoroéthylène et la perméabilité du trifluoroéthylène à travers ladite membrane **M2**.
- [0147] En particulier, ladite membrane **M2** a une sélectivité supérieure à 10, ou supérieure à 12, ou supérieure à 14, ou supérieure à 16, ou supérieure à 18, ou supérieure à 20, ou supérieure à 22, ou supérieure à 24 ; lorsque celle-ci est calculée par le rapport entre la perméabilité du chlorotrifluoroéthylène et la perméabilité du trifluoroéthylène à travers ladite membrane **M2**.
- [0148] Ainsi, pour séparer efficacement le chlorotrifluoroéthylène et l'hydrogène du trifluoroéthylène, ladite membrane **M2** a une sélectivité supérieure à 5, avantageusement supérieure à 6, de préférence supérieure à 7, plus préférentiellement supérieure à 8, en particulier supérieure à 9, lorsque celle-ci est calculée par le rapport entre la perméabilité de l'hydrogène et la perméabilité du trifluoroéthylène à travers celle-ci ; et

ladite membrane **M2** a une sélectivité supérieure à 5, avantageusement supérieure à 6, de préférence supérieure à 7, plus préférentiellement supérieure à 8, en particulier supérieure à 9, lorsque celle-ci est calculée par le rapport entre la perméabilité du chlorotrifluoroéthylène et la perméabilité du trifluoroéthylène à travers celle-ci.

- [0149] En particulier, ladite membrane **M2** a une sélectivité supérieure à 5, avantageusement supérieure à 6, de préférence supérieure à 7, plus préférentiellement supérieure à 8, en particulier supérieure à 9, lorsque celle-ci est calculée par le rapport entre la perméabilité de l'hydrogène et la perméabilité du trifluoroéthylène à travers celle-ci ; et ladite membrane **M2** a une sélectivité supérieure à 10, ou supérieure à 12, ou supérieure à 14, ou supérieure à 16, ou supérieure à 18, ou supérieure à 20, ou supérieure à 22, ou supérieure à 24 ; lorsque celle-ci est calculée par le rapport entre la perméabilité du chlorotrifluoroéthylène et la perméabilité du trifluoroéthylène à travers celle-ci.
- [0150] Ainsi, ladite membrane **M2** est plus perméable à l'hydrogène et au chlorotrifluoroéthylène qu'au trifluoroéthylène, ce qui permet une séparation avantageuse du courant issu de l'étape A). Ce mode de réalisation, avec les sélectivités mentionnées ci-dessus, est de préférence obtenu lorsque ladite membrane **M2** est en un matériau consistant en polyoléfine, en particulier polypropylène ou polyméthylpentène.
- [0151] Alternativement, ladite membrane **M2** est plus perméable à l'hydrogène et au trifluoroéthylène qu'au chlorotrifluoroéthylène, ce qui permet une séparation avantageuse du courant issu de l'étape A). Ce mode de réalisation, avec les sélectivités mentionnées ci-dessous, est de préférence obtenu lorsque ladite membrane **M2** est en un matériau consistant en polyimide ou en cellulose, en particulier polyimide ou en acétate de cellulose.
- [0152] De préférence, ladite membrane **M2** a une sélectivité supérieure à 10, avantageusement supérieure à 20, de préférence supérieure à 50, plus préférentiellement supérieure à 75, en particulier supérieure à 100, lorsque celle-ci est calculée par le rapport entre la perméabilité de l'hydrogène et la perméabilité du chlorotrifluoroéthylène à travers ladite membrane **M2**.
- [0153] De préférence, ladite membrane **M2** a une sélectivité supérieure à 5, avantageusement supérieure à 6, de préférence supérieure à 7, plus préférentiellement supérieure à 8, en particulier supérieure à 9, lorsque celle-ci est calculée par le rapport entre la perméabilité du trifluoroéthylène et la perméabilité du chlorotrifluoroéthylène à travers ladite membrane **M2**.
- [0154] En particulier, ladite membrane **M2** a une sélectivité supérieure à 10, ou supérieure à 12, ou supérieure à 14 ; lorsque celle-ci est calculée par le rapport entre la perméabilité du trifluoroéthylène et la perméabilité du chlorotrifluoroéthylène à travers ladite membrane **M2**.

- [0155] Ainsi, pour séparer efficacement le chlorotrifluoroéthylène de l'hydrogène et du trifluoroéthylène, ladite membrane **M2** a une sélectivité supérieure à 10, avantageusement supérieure à 20, de préférence supérieure à 50, plus préférentiellement supérieure à 75, en particulier supérieure à 100, lorsque celle-ci est calculée par le rapport entre la perméabilité de l'hydrogène et la perméabilité du chlorotrifluoroéthylène à travers celle-ci ; et ladite membrane **M2** a une sélectivité supérieure à 5, avantageusement supérieure à 6, de préférence supérieure à 7, plus préférentiellement supérieure à 8, en particulier supérieure à 9, lorsque celle-ci est calculée par le rapport entre la perméabilité du trifluoroéthylène et la perméabilité du chlorotrifluoroéthylène à travers celle-ci.
- [0156] En particulier, ladite membrane **M2** a une sélectivité supérieure à 10, avantageusement supérieure à 20, de préférence supérieure à 50, plus préférentiellement supérieure à 75, en particulier supérieure à 100, lorsque celle-ci est calculée par le rapport entre la perméabilité de l'hydrogène et la perméabilité du chlorotrifluoroéthylène à travers celle-ci ; et ladite membrane **M2** a une sélectivité supérieure à 10, ou supérieure à 12, ou supérieure à 14 ; lorsque celle-ci est calculée par le rapport entre la perméabilité du trifluoroéthylène et la perméabilité du chlorotrifluoroéthylène à travers celle-ci.
- [0157] Selon un mode de réalisation préféré, ledit flux **F5** comprend au moins 25% en poids de trifluoroéthylène, avantageusement au moins 30% en poids, de préférence au moins 35% en poids, plus préférentiellement au moins 40% en poids, en particulier au moins 45% en poids, plus particulièrement au moins 50% en poids de trifluoroéthylène sur base du poids total dudit flux **F5**. Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, ledit flux **F5** comprend au moins 55% en poids de trifluoroéthylène, avantageusement au moins 60% en poids, de préférence au moins 70% en poids, plus préférentiellement au moins 80% en poids, en particulier au moins 90% en poids, plus particulièrement au moins 95% en poids de trifluoroéthylène sur base du poids total dudit flux **F5**.
- [0158] Ledit flux **F5** peut comprendre une faible quantité de chlorotrifluoroéthylène. De préférence, ledit flux **F5** comprend une teneur massique en chlorotrifluoroéthylène inférieure à 40%, de préférence inférieure à 30%, plus préférentiellement inférieure à 20%, en particulier inférieure à 10%, plus particulièrement inférieure à 5% sur base du poids total dudit flux **F5**.
- [0159] Le présent procédé peut comprendre des étapes supplémentaires i) à iv). Ces étapes peuvent être mises en œuvre à partir du flux **F5** ou à partir dudit courant issu de l'étape A). Comme expliqué ci-dessus, l'étape B) peut être mise en œuvre à partir dudit courant issu de l'étape A) ou à partir dudit courant issu de l'étape A) préalablement traité par les étapes i), ii) et optionnellement iii) pour éliminer certains produits.

[0160] Ledit procédé peut comprendre les étapes de :

- [0161] i. Elimination de HF et/ou HCl pour former un mélange gazeux ;
- ii. Séchage du mélange gazeux issu de l'étape i) ;
- iii. Optionnellement, traitement du mélange gazeux séché à l'étape ii) pour éliminer l'hydrogène et des gaz inertes et former un courant gazeux **F11**;
- iv. Distillation du mélange gazeux séché à l'étape ii) ou dudit courant gazeux **F11** issu de l'étape iii) ou dudit flux **F5**.

[0162] Le flux **F5** issu de l'étape B) ou ledit courant issu de l'étape A) mis en œuvre à l'étape i) sont de préférence sous forme gazeuse. L'HCl et l'HF sont éliminés en faisant passer ledit flux ou ledit courant 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 (H₂ et CTFE si présent), de l'azote de dilution (si présent), du trifluoroéthylène et des impuretés organiques est dirigé vers un sécheur afin d'éliminer les traces d'eau de lavage.

[0163] 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.

[0164] Si le mélange gazeux ainsi séché comprend de l'hydrogène ou des inertes, l'étape iii) est de préférence mise en œuvre. Celle-ci peut être mise en œuvre selon différentes techniques : absorption/désorption ou séparation par membrane.

[0165] Le mélange gazeux ainsi séché est optionnellement soumis à une étape de séparation de l'hydrogène et des inertes du reste des autres produits présents dans le mélange gazeux 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 dudit courant **F11**, par chauffage de l'éthanol à son point d'ébullition (désorption).

[0166] Alternativement, le mélange gazeux séché obtenu à l'étape ii) est soumis à l'étape (a) selon le premier aspect de la présente invention si de l'hydrogène et éventuellement de l'azote sont présents. Ce mode de réalisation permet d'éliminer l'hydrogène et éventuellement l'azote. Ledit mélange gazeux séché obtenu à l'étape ii) est alors mis en contact avec ladite membrane **M1** dans les conditions décrites dans ce premier aspect

de la présente invention. Ce mode de réalisation, est de préférence obtenu avec ladite membrane **M1** telle que décrite dans la présente demande et étant en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polyoléfine, polyéther, polyfluorure de vinylidène, cellulose et polyimide, en particulier en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène, polyméthylpentène, poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)], poly(oxyde de phénylène), polyfluorure de vinylidène, cellulose et polyimide comme expliqué ci-dessus. Le flux **F11** obtenu comprend du trifluoroéthylène et éventuellement du chlorotrifluoroéthylène. Le flux **F11** est alors soumis à l'étape iv) ou à l'étape B) pour séparer le trifluoroéthylène et chlorotrifluoroéthylène éventuellement présent dans celui-ci.

[0167] Si le mélange gazeux séché à l'étape ii) ne contient pas d'hydrogène, de composés inertes, l'étape iii) peut ne pas être mise en œuvre ; et le mélange gazeux séché à l'étape ii) est distillé à l'étape iv).

[0168] Comme mentionné ci-dessus, ledit courant issu de l'étape A) peut être préalablement traité par les étapes i), ii) et optionnellement iii) décrites ci-dessus avant de mettre en œuvre l'étape B) telle que décrite ci-dessus. Dans ce cas, le flux **F5** comprenant du trifluoroéthylène est récupéré et soumis à l'étape iv) pour éliminer d'autres composés organiques et obtenir du trifluoroéthylène de haute pureté. Le flux **F6** peut être récupéré et recyclé à l'étape A).

[0169] Selon l'étape iv), le mélange gazeux séché à l'étape ii) ou ledit courant gazeux **F11** obtenu à l'étape iii) si elle est mise en œuvre ou le flux **F5** obtenu à l'étape B) notamment lorsque celle-ci est mise en œuvre après les étapes i), ii) et iii), est distillé pour former et récupérer un courant **F12** comprenant du trifluoroéthylène. Selon un mode de réalisation préféré, l'étape iv) de distillation est mise en œuvre à une pression inférieure à 3 bara, de préférence à une pression comprise entre 0,5 et 3 bara, en particulier à une pression comprise entre 0,9 et 2 bara. La mise en œuvre d'une distillation à une pression inférieure à 3 bara permet de sécuriser le procédé compte tenu du caractère explosif du trifluoroéthylène au-delà de 3 bara. Ledit courant **F12** est de préférence récupéré en tête de la colonne de distillation. Avant d'être récupéré, le courant **F12** peut éventuellement être condensé partiellement en tête de la colonne de distillation. Lorsque la condensation partielle est mise en œuvre, le flux **F12** est porté à une température de -50°C à -70°C. La température est ajustée en fonction de la pression appliquée à l'étape iv). La condensation partielle permet d'améliorer l'efficacité de la distillation en limitant la teneur en composés additionnels dans le courant **F12**. La distillation de l'étape iv) aboutit également à la formation d'un courant **F13** comprenant éventuellement du chlorotrifluoroéthylène résiduel et des impuretés organiques issues de la réaction d'hydrogénolyse (étape A)). Ce courant **F13** est généralement récupéré en pied de la colonne de distillation. Ledit courant **F13** peut

être recyclé à l'étape A) après un traitement de purification éventuel.

[0170] Comme expliqué ci-dessus, dans ce quatrième aspect, la présente invention fournit un procédé pour séparer le trifluoroéthylène du chlorotrifluoroéthylène suivant l'étape B) décrite ci-dessus. Ainsi, la présente invention fournit un procédé de séparation d'un mélange comprenant du trifluoroéthylène et du chlorotrifluoroéthylène ; ledit procédé comprenant une étape de mise en contact dudit mélange avec ladite membrane **M2** pour former un flux **F5** comprenant le trifluoroéthylène et un flux **F6** comprenant le chlorotrifluoroéthylène.

[0171] De préférence, ladite membrane **M2** étant en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polyoléfine, polyéther, polyimide, polyméthylméthacrylate, cellulose ou polyfluorure de vinylidène. De préférence, ladite membrane **M2** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène, polyméthylpentène, poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] ou poly(oxyde de phénylène) ou polyimide ou acétate de cellulose. Ce procédé est mis en œuvre selon les conditions décrites pour l'étape B) ci-dessus. Ce procédé est mis en œuvre avec une membrane **M2** telle que décrite à l'étape B).

[0172] Ainsi dans ce quatrième aspect, la présente invention fournit un procédé de production du trifluoroéthylène selon différents modes de réalisation. Par exemple, la présente invention fournit un procédé de production du trifluoroéthylène dans un réacteur muni d'un lit catalytique fixe comprenant un catalyseur, ledit procédé comprenant :

- [0173] – A) une étape de réaction du chlorotrifluoroéthylène avec de l'hydrogène en présence du catalyseur et en phase gazeuse pour produire un courant comprenant le trifluoroéthylène, du chlorotrifluoroéthylène et de l'hydrogène n'ayant pas réagi ; et
- B) une étape de mise en contact dudit courant issu de l'étape A) avec une membrane **M2** pour former un flux **F5** comprenant du trifluoroéthylène et optionnellement de l'hydrogène ; et un flux **F6** comprenant du chlorotrifluoroéthylène et optionnellement de l'hydrogène ;
- i) l'élimination de HF et/ou HCl du flux **F5** pour former un mélange gazeux ;
- ii) le séchage du mélange gazeux issu de l'étape i) ;
- iii) Optionnellement, traitement du mélange gazeux séché à l'étape ii) pour éliminer l'hydrogène et des gaz inertes et former un courant gazeux **F11** ;
- iv) Distillation du mélange gazeux séché à l'étape ii) ou dudit courant gazeux **F11** issu de l'étape iii) pour récupérer un flux **F12** comprenant du trifluoroéthylène.

[0174] La présente invention fournit également un procédé de production du trifluoroéthylène dans un réacteur muni d'un lit catalytique fixe comprenant un catalyseur,

ledit procédé comprenant :

- [0175] – A) une étape de réaction du chlorotrifluoroéthylène avec de l'hydrogène en présence du catalyseur et en phase gazeuse pour produire un courant comprenant le trifluoroéthylène, du chlorotrifluoroéthylène et de l'hydrogène n'ayant pas réagi ;
- i) l'élimination de HF et/ou HCl dudit courant issu de l'étape A) pour former un mélange gazeux ;
- ii) le séchage du mélange gazeux issu de l'étape i) ;
- iii) Optionnellement, traitement du mélange gazeux séché à l'étape ii) pour éliminer l'hydrogène et des gaz inertes et former un courant gazeux **F11**;
- B) une étape de mise en contact dudit courant gazeux **F11** ou dudit mélange gazeux issu de l'étape i) avec une membrane **M2** pour former un flux **F5** comprenant du trifluoroéthylène et optionnellement de l'hydrogène ; et un flux **F6** comprenant du chlorotrifluoroéthylène et optionnellement de l'hydrogène ;
- iv) Distillation du dudit flux **F5** pour récupérer un flux **F12** comprenant du trifluoroéthylène.

[0176] Séparation du trifluoroéthylène d'un hydrofluorocarbure

[0177] Selon un cinquième aspect, la présente invention fournit un procédé de séparation d'un mélange comprenant du trifluoroéthylène et un hydrofluorocarbure ; ledit procédé comprenant une étape de mise en contact dudit mélange avec une membrane **M4** pour former un flux **F9** comprenant trifluoroéthylène et un flux **F10** comprenant ledit hydrofluorocarbure.

[0178] De préférence, ledit hydrofluorocarbure est un hydrofluoroalcane.

[0179] De préférence, ladite membrane **M4** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polyoléfine, polyéther, polyimide, polyaramide, polyamide, polysulfone, polyfluorure de vinylidène, cellulose, polyméthylméthacrylate, polytétrafluoroéthylène, polyfluorure de vinyl, polychlorotrifluoroéthylène, polyéthylènetétrafluoroéthylène ou copolymère tétrafluoroéthylène/perfluorovinyléther éventuellement substitué par un groupement SO_3H .

[0180] De préférence, ladite membrane **M4** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polyoléfine, polyéther, polyimide, polyfluorure de vinylidène et cellulose.

[0181] Selon un mode de réalisation préféré, ladite membrane **M4** est choisie parmi un film, une structure stratifiée, des fibres creuses et des fibres revêtues.

[0182] Le terme polyoléfine se réfère notamment au polyéthylène, polypropylène, polyméthylpropène, polybutène, polypentène, polyméthylpentène, polyméthylbutène, polyhexène, polyméthylpentène et polyéthylbutène.

- [0183] Le terme polyéther se réfère notamment à un polyaryléther comprenant l'unité monomérique $[-O-Ar-]$ ou $[-Ar^1-O-Ar^2-]$ dans laquelle Ar, Ar¹ et Ar² sont indépendamment les uns des autres un cycle aromatique comprenant de 6 à 12 atomes de carbone optionnellement substitué par un ou plusieurs groupements fonctionnels C1-C10 alkyle ; de préférence Ar est un groupement phényle optionnellement substitué par un, deux, trois ou quatre groupements fonctionnels C1-C3 alkyle. En particulier, le polyéther est le poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] ou le poly(oxyde de phénylène).
- [0184] De préférence, la cellulose est de l'acétate de cellulose.
- [0185] De préférence, ladite membrane **M4** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polyoléfine, polyéther, polyimide et cellulose.
- [0186] En particulier, ladite membrane **M4** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène, polyméthylpentène, acétate de cellulose, polyimide, poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] et poly(oxyde de phénylène). En particulier, ladite membrane **M4** est en polypropylène ou en polyméthylpentène.
- [0187] Selon un mode de réalisation préféré, ledit hydrofluorocarbure est un hydrofluoroalcane sélectionné parmi le groupe consistant en pentafluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, 1,1-difluoroéthane, 1,2-difluoroéthane, 1,1,2-trifluoroéthane, fluorométhane, difluorométhane, trifluorométhane, 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, 1,1,1,2,3-pentafluoropropane, 1,1,1,3,3-pentafluoropropane et 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane.
- [0188] De préférence, ledit hydrofluorocarbure est un hydrofluoroalcane sélectionné parmi le groupe consistant en pentafluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, 1,1-difluoroéthane, 1,2-difluoroéthane, 1,1,2-trifluoroéthane.
- [0189] De préférence, ladite membrane **M4** a une sélectivité supérieure à 10, avantageusement supérieure à 15, de préférence supérieure à 20, plus préférentiellement supérieure à 25, en particulier supérieure à 30 ; ladite sélectivité étant calculée par le rapport entre la perméabilité du trifluoroéthylène et la perméabilité dudit hydrofluorocarbure à travers ladite membrane **M4**.
- [0190] Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, ledit hydrofluorocarbure est un hydrofluoroalcane sélectionné parmi le groupe consistant en pentafluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, et ladite membrane **M4** est en polypropylène, polyméthylpentène, acétate de cellulose, polyimide, poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] et poly(oxyde de phénylène).
- [0191] Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, ledit hydrofluorocarbure est un hydrofluoroalcane sélectionné parmi le groupe consistant en pentafluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, et ladite membrane **M4** est en polypropylène ou en polyméthylpentène, de préférence en polyméthylpentène.

- [0192] Ainsi, par rapport au mélange de départ, le flux **F9** est enrichi en trifluoroéthylène. De son côté, le flux **F10** est enrichi en hydrofluorocarbure par rapport au mélange de départ.
- [0193] De préférence, le procédé est mis en œuvre à une pression de 0,1 bara à 30 bara, avantageusement de 0,2 bara à 25 bara, de préférence de 0,3 bara à 20 bara, plus préférentiellement de 0,4 bara à 15 bara, en particulier de 0,5 bara à 10 bara, plus particulièrement de 0,5 bara à 5 bara. Lors de la mise en œuvre du procédé, une différence de pression est constatée entre l'entrée de la membrane et la sortie de la membrane. La pression différentielle exprimée ici correspond à la différence de pression existant entre l'entrée et la sortie de ladite membrane. De préférence, la pression différentielle est de 1 à 3000 kPa, de préférence de 50 à 2000 kPa, en particulier de 100 à 1000 kPa, plus particulièrement de 100 à 500 kPa. De préférence, le procédé est mis en œuvre à une température de 0°C à 150°C, avantageusement de 0°C à 125°C, de préférence de 5°C à 100°C, plus préférentiellement de 10 à 75°C, en particulier de 10 à 50°C.
- [0194] Ce procédé de séparation du trifluoroéthylène d'un hydrofluorocarbure peut être intégrée dans un procédé global de production du trifluoroéthylène. Ainsi, la présente invention fournit également un procédé de production du trifluoroéthylène comprenant une étape A1) de déhydrofluoration du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane ou de réaction entre le chlorodifluorométhane et le chlorofluorométhane pour former un courant comprenant du trifluoroéthylène et du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane ; et une étape B1) de séparation d'un courant comprenant du trifluoroéthylène et un hydrofluorocarbure selon le cinquième aspect de la présente invention avec une membrane **M4** pour former un flux **F9'** comprenant du trifluoroéthylène et un flux **F10'** comprenant ledit hydrofluorocarbure.
- [0195] De préférence, ledit hydrofluorocarbure est un hydrofluoroalcane sélectionné parmi le groupe consistant en pentafluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, et ladite membrane **M4** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène, polyméthylpentène, acétate de cellulose, polyimide, poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] et poly(oxyde de phénylène).
- [0196] En particulier, ledit hydrofluorocarbure est le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et ladite membrane **M4** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène, polyméthylpentène, acétate de cellulose, polyimide, poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] et poly(oxyde de phénylène).
- [0197] L'étape A1) de production du trifluoroéthylène peut être une déhydrofluoration du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a) par voie thermique en l'absence de catalyseur ou en présence d'un catalyseur.
- [0198] Pyrolyse du HFC-134a (déhydrofluoration par voie thermique en l'absence de catalyseur)
- [0199] En l'absence de catalyseur, la déhydrofluoration du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane est mise

en œuvre à une température supérieure à 500°C, avantageusement à une température supérieure à 550°C, de préférence à une température supérieure à 600°C, plus préférentiellement à une température supérieure à 650°C, en particulier supérieure à 700°C, plus particulièrement supérieure à 800°C. Le temps de résidence est compris entre 0,1 et 100 secondes, avantageusement entre 0,1 et 75 secondes, de préférence entre 0,5 et 50 secondes, plus préférentiellement entre 0,5 et 10 secondes, en particulier entre 0,5 et 5 secondes. La pression peut être comprise entre 1 bara et 50 bara, de préférence entre 1 bara et 25 bara, en particulier entre 1 bara et 10 bara. La réaction peut être mise en œuvre en présence d'un diluant tel que l'azote, l'hélium ou l'argon, de préférence l'azote.

[0200] Dans ce mode de réalisation, de préférence, le flux de sortie de l'étape A1) comprend, outre le trifluoroéthylène, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane. Le flux de sortie de l'étape A1) peut également comprendre du tétrafluoroéthylène et du 1,1,2,2-tétrafluoroéthane. Du HF est également présent dans le flux de sortie de l'étape A1). Le HF peut être éliminé avant de mettre en œuvre l'étape B1). L'HF peut être éliminé par des techniques usuelles connues de l'homme du métier comme un barbotage dans l'eau ou une solution alcaline ou caustique.

[0201] Dans ce mode de réalisation, l'étape B1) du présent procédé est mise en œuvre à partir d'un courant comprenant du trifluoroéthylène, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et éventuellement tétrafluoroéthylène et 1,1,2,2-tétrafluoroéthane. L'étape B1) est mise en œuvre avec une membrane **M4** telle que définie ci-dessus pour former un flux **F9'** comprenant du trifluoroéthylène et un flux **F10'** comprenant 1,1,1,2-tétrafluoroéthane. De préférence, ladite membrane **M4** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène, polyméthylpentène, acétate de cellulose, polyimide, poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] et poly(oxyde de phénylène). L'étape B1) est mise en œuvre comme indiqué ci-dessus en lien avec la séparation du trifluoroéthylène d'un hydrofluorocarbure selon le cinquième aspect de la présente invention. De préférence le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane est sous forme anhydre. Le terme anhydre est défini ci-dessus dans la présente demande.

Déhydrofluoration catalytique du HFC-134a

[0202] Comme indiqué ci-dessus, dans un autre mode de réalisation, l'étape A1) met en œuvre une déhydrofluoration du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane en présence d'un catalyseur et en phase gazeuse. Le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane est ainsi mis en contact en phase gazeuse avec un catalyseur à base d'un métal sous la forme d'oxyde, d'halogénure ou d'oxyhalogénure. Le métal est sélectionné parmi le groupe consistant en chrome, aluminium, cobalt, zinc, nickel, potassium, argent, césium, sodium, calcium, titane, vanadium, zirconium, molybdène, étain, plomb, magnésium et manganèse. Plus particulièrement, le catalyseur peut être à base d'un métal sous forme d'oxyde, de fluorure

ou d'oxyfluorure, ledit métal étant sélectionné parmi le groupe consistant en chrome, aluminium, cobalt, zinc, nickel, potassium, argent, césium et sodium. De manière privilégiée, le catalyseur est à base d'un métal sous forme d'oxyde, de fluorure ou d'oxyfluorure, ledit métal étant sélectionné parmi le chrome et l'aluminium. Le catalyseur peut être massique (non supporté) ou supporté sur un support à base de carbone (graphite, charbon activé) ou d'aluminium (alumine, alumine fluorée, fluorure d'aluminium). La déhydrofluoration catalytique du HFC-134a est de préférence mise en œuvre à une température de 50°C à 500°C, avantageusement de 100°C à 450°C, de préférence de 150°C à 450°C, en particulier de 200°C à 450°C. La déhydrofluoration catalytique du HFC-134a est de préférence mise en œuvre à une pression de 1 bara à 20 bara, de préférence de 1 bara à 15 bara, en particulier de 3 bara à 10 bara. La déhydrofluoration catalytique du HFC-134a est de préférence mise en œuvre à un temps de contact de 0,5 secondes à 60 secondes, de préférence de 1 seconde à 45 secondes, en particulier de 5 secondes à 30 secondes. Dans ce mode de réalisation de déhydrofluoration catalytique du HFC-134a, le flux de sortie de l'étape A1) comprend, outre le trifluoroéthylène, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et de l'HF. Le flux de sortie peut également comprendre un ou plusieurs des composés suivants 1,1,2,2-tétrafluoroéthane (HFC-134), 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane (HCFC-133a) ou 2-chloro-1,1-difluoroéthylène (HCFO-1122). Le HF peut être éliminé avant de mettre en œuvre l'étape B1). L'HF peut être éliminé par des techniques usuelles connues de l'homme du métier comme un barbotage dans l'eau ou une solution alcaline ou caustique.

- [0203] Dans ce mode de réalisation, l'étape B1) du présent procédé est mise en œuvre à partir d'un courant comprenant du trifluoroéthylène, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et éventuellement 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane, 2-chloro-1,1-difluoroéthylène ou 1,1,2,2-tétrafluoroéthane. L'étape B1) est mise en œuvre avec une membrane **M4** telle que définie ci-dessus pour former un flux **F9'** comprenant du trifluoroéthylène et un flux **F10'** comprenant 1,1,1,2-tétrafluoroéthane. De préférence, ladite membrane **M4** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène, polyméthylpentène, acétate de cellulose, polyimide, poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] et poly(oxyde de phénylène). L'étape B1) est mise en œuvre comme indiqué ci-dessus en lien avec la séparation du trifluoroéthylène d'un hydrofluorocarbure selon le cinquième aspect de la présente invention. De préférence le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane est sous forme anhydre. Le terme anhydre est défini ci-dessus dans la présente demande.

Réaction HCFC-22 et HCFC-31

- [0204] Alternativement, l'étape A1) est une étape de réaction entre le chlorodifluorométhane (HCFC-22) et le chlorofluorométhane (HCFC-31), par décomposition thermique. Le

ratio molaire HCFC-22/HCFC-31 est de 1 :0,01 à 1 :4,0, de préférence de 0,1 à 1,5. L'étape A1) est mise en œuvre à une température de 400°C à 1200°C, de préférence de 600°C à 900°C, en particulier de 710 à 900°C. L'étape A1) est mise en œuvre à une pression de 1 à 3,0 MPa, de préférence de 1 à 1,5 MPa. Les réactifs, i.e. HCFC-22 et HCFC-31, peuvent être chauffés et mélangés préalablement à la mise en œuvre de la réaction. Le HCFC-22 peut être chauffé à une température de 25°C à 600°C, de préférence de 100°C à 500°C. Le HCFC-31 peut être chauffé à une température de 25°C à 1200°C, de préférence de 100°C à 800°C. Le temps de contact est de 0,01 à 10 secondes, de préférence de 0,2 à 3,0 secondes. Le flux de sortie comprend, outre le trifluoroéthylène, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane. Le flux de sortie peut également comprendre pentafluoroéthane, 1,1,2,2-tétrafluoroéthane ou 2-chloro-1,1-difluoroéthylène. Le flux de sortie peut également comprendre du HCFC-22 et du HCFC-31 n'ayant pas réagi. Du HF peut également être présent dans le flux de sortie de l'étape A1). Le HF peut être éliminé avant de mettre en œuvre l'étape B1). L'HF peut être éliminé par des techniques usuelles connues de l'homme du métier comme un barbotage dans l'eau ou une solution alcaline ou caustique.

[0205] Dans ce mode de réalisation, l'étape B1) du présent procédé est mise en œuvre à partir d'un courant comprenant du trifluoroéthylène, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et éventuellement pentafluoroéthane, 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, chlorofluorométhane, chlorodifluorométhane, 2-chloro-1,1-difluoroéthylène. L'étape B1) est mise en œuvre avec une membrane **M4** telle que définie ci-dessus pour former un flux **F9'** comprenant du trifluoroéthylène et un flux **F10'** comprenant 1,1,1,2-tétrafluoroéthane. De préférence, ladite membrane **M4** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène, polyméthylpentène, acétate de cellulose, polyimide, poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] et poly(oxyde de phénylène). L'étape B1) est mise en œuvre comme indiqué ci-dessus en lien avec la séparation du trifluoroéthylène d'un hydrofluorocarbure selon le cinquième aspect de la présente invention. De préférence le HCFC-22 et le HCFC-31 sont sous forme anhydre. Le terme anhydre est défini ci-dessus dans la présente demande.

[0206] L'étape B1) est mise en œuvre quelle que soit l'étape réactionnelle choisie (déhydrofluoration catalytique ou en l'absence de catalyseur du HFC-134a ou réaction du HCFC-22 avec le HCFC-31) avec ladite membrane **M4** telle que définie ci-dessus selon le cinquième aspect de la présente invention.

[0207] De manière générale, dans la présente invention, les procédés de production du trifluoroéthylène sont mis en œuvre dans des réacteurs résistants à la corrosion (compte tenu de la présence de HF ou HCl dans les flux de réaction). Les étapes A) ou A1) peuvent être mises en œuvre dans des réacteurs en Monel ou Inconel ou Hastelloy ou dans des réacteurs en nickel.

Exemples

[0208] La perméabilité d'un composé gazeux à travers un polymère est mesurée à l'aide d'une cellule MET Crossflow Filtration Cell d'Evonik (de diamètre intérieur de 52 mm et de surface active de 14 cm²) pour les polymères sous forme de film ou d'un module commercial pour les polymères sous forme de fibres. Le module en fibre PPO est commercialisé par Parker (référence module ST304 – épaisseur de 50 µm pour une surface de 0,4 m²). Le film de polyimide est un film Dupont Kapton HN, le film de polyméthylpentène a pour référence MX004, le silicone a pour référence USP classe VI. Les films sont fournis par Goodfellow.

[0209] Dans les exemples ci-dessous, à l'exception du PPO, les membranes testées sont sous la forme d'un film de surface active de 14 cm² et dont l'épaisseur est reprise dans le tableau 1 ci-dessous.

[0210] [Tableaux1]

Matériau	Epaisseur
Polyimide	25 µm
Acétate de cellulose	35 µm
PVDF	25 µm
PMP	50 µm
Polydiméthylsiloxane	250 µm
Polypropylène	25 µm

[0211] *PMP = polyméthylpentène ; PVDF = polyfluorure de vinylidène*

[0212] La perméabilité est calculée selon la formule suivantes : $P = Q \times e \times S^{-1} \times \Delta P^{-1}$

[0213] *Avec P : Perméabilité en cm².s⁻¹.Pa⁻¹*

[0214] *Q : débit de perméat en cm³/s*

[0215] *e : épaisseur de la membrane en cm*

[0216] *S : surface de la membrane en cm²*

[0217] *ΔP : Différence de pression à travers la membrane en Pa (i.e. pression différentielle mentionnée dans la présente demande)*

[0218] La perméabilité est généralement exprimée en Barrer (10⁻¹⁰.cm³(STP).cm.cm².s⁻¹.cm Hg⁻¹) selon la conversion :

$$PBarrer = P \times 1010 / (7,500615 \times 10^{-4})$$

[0219] Ainsi, il est possible de calculer la perméabilité d'un composé à travers un matériau à partir des données du matériau (surface, épaisseur), de la différence de pression à travers la membrane et de la mesure du débit de perméat à travers la membrane. La

perméabilité est ainsi mesurée en maintenant sous pression un composé en amont de la membrane en l'absence d'une sortie côté rétentat, et de mesurer le débit de ce même composé à pression atmosphérique côté perméat. Les tests sont réalisés à une température de 25°C sauf pour le silicone dont les essais ont été réalisés à 35°C. Les tests sont répétés plusieurs fois éventuellement à différentes pressions pour obtenir une valeur de perméabilité plus précise. Sauf mention contraire, la perméabilité reste constante quel que soit le DeltaP (i.e. la différence de pression à travers la membrane).

[0220] Exemple 1 : Séparation hydrogène / fluorocarbure

[0221] Le protocole expérimental détaillé ci-dessus a été mis en œuvre indépendamment pour chaque composé du mélange considéré : hydrogène et un fluorocarbure (trifluoroéthylène (VF3), 2,3,3,3-tétrafluoropropène (HFO-1234yf), pentafluoroéthane (HFC-125)). La membrane utilisée est en polypropylène, polyméthylpentène ou poly(oxyde de phénylène) (PPO), polyimide, PVDF ou acétate de cellulose. Le résultat sont repris dans le tableau 2 ci-dessous. La valeur de perméabilité est exprimée en Barrer. La sélectivité mentionnée dans le tableau correspond au rapport entre la perméabilité mesurée pour les deux espèces considérées.

[0222] [Tableaux2]

	Perméabilité (Barrer)				Sélectivité		
	H2	VF3	HFO-1234yf	HFC-125	H2/VF3	H2/1234yf	H2/HFC-125
PP	6,2	0,5	n.a.	n.a.	12,4	n.a.	n.a.
PMP	169	14	2,6	0,2	12,1	65	847
PPO	105.10 ³	4,6.10 ³	n.a.	n.a.	23	n.a.	n.a.
PVD F	2,1	0,2	n.a.	n.a.	11	n.a.	n.a.
PI	3,5	0,2	n.a.	n.a.	17,5	n.a.	n.a.
Cel.	11	1	n.a.	n.a.	11	n.a.	n.a.

[0223] *PP = polypropylène ; PMP = polyméthylpentène ; PPO = poly(oxyde de phénylène) ; n.a. = non applicable ; PI = polyimide ; PVDF = polyfluorure de vinylidène ; Cel. = acétate de cellulose*

[0224] Comme le montre les données ci-dessus, les membranes en polyoléfines ou polyéther sont plus perméables à l'hydrogène qu'aux fluorocarbures, tant des fluorocarbures de type hydrofluorooléfines que de type hydrofluoroalcanes. Les membranes de type polyoléfine (polypropylène ou polyméthylpentène) ou polyéther (poly(oxyde de

phénylène)) permettent donc de séparer efficacement des fluorocarbures tels que les hydrofluorooléfines ou les hydrofluoroalcanes de l'hydrogène.

[0225] Exemple 2 : Séparation azote / fluorocarbure

[0226] Le protocole expérimental détaillé ci-dessus à l'exemple 1 a été mis en œuvre indépendamment pour chaque composé du mélange considéré : azote et un fluorocarbure (trifluoroéthylène (VF3), 2,3,3,3-tétrafluoropropène (HFO-1234yf), pentafluoroéthane (HFC-125)). La membrane utilisée est en silicone ou polyméthylpentène. Le résultat sont repris dans le tableau 3 ci-dessous. La valeur de perméabilité est exprimée en Barrer. La sélectivité mentionnée dans le tableau correspond au rapport entre la perméabilité mesurée pour les deux espèces considérées.

[0227] [Tableaux3]

	Perméabilité (Barrer)				Sélectivité		
	N2	VF3	HFO-1234yf	HFC-125	VF3/N2	1234yf/N2	N2/HFC-125
Silicone	337	3045	3414	n.a.	9,1	10,1	n.a.
PMP	9,1	n.a.	n.a.	0,2	n.a.	n.a.	45,5

[0228] *PMP = polyméthylpentène ; n.a. = non applicable ; silicone = polydiméthylsiloxane*

[0229] Comme le montre les données ci-dessus, la sélectivité N2/HFC-125 calculée par le rapport entre la perméabilité de l'azote à travers la membrane de PMP et la perméabilité du HFC-125 à travers la membrane de PMP (i.e. sélectivité = 9,1 / 0,2) est de 45,5, ce qui permet de séparer efficacement les deux composés. Comme le démontre la présente invention, les membranes de type polyoléfine (tel que polyméthylpentène) permettent de séparer efficacement les hydrofluoroalcanes de l'azote. De plus, les membranes en silicone (tel que polydiméthylsiloxane) sont plus perméable aux hydrofluorooléfines qu'à l'azote. Un facteur 10 est observée entre la perméabilité de l'azote et celle des hydrofluorooléfines telles que le VF3 ou le HFO-1234yf. La sélectivité VF3/N2 et HFO-1234yf/N2 obtenue permet de confirmer que les membranes en silicone séparent efficacement les hydrofluorooléfines (telles que HFO-1234yf et le VF3) de l'azote.

[0230] Exemple 3 : Procédé de production du trifluoroéthylène (VF3)

[0231] Plusieurs compositions comprenant de 29 à 44% de trifluoroéthylène (VF3), de 9 à 16% de chlorotrifluoroéthylène (CTFE) et 37% d'hydrogène sont mises en contact avec une membrane en polyoléfine. Les compositions sont obtenues suite à la mise en œuvre d'une réaction d'hydrogénolyse entre le CTFE et l'hydrogène en phase gazeuse, en présence d'un catalyseur palladium sur alumine dans les conditions décrites dans la présente demande de brevet. Les compositions comprennent également des impuretés

organiques.

[0232] La perméabilité des compositions est évaluée selon le protocole décrit ci-dessus avec une membrane en polyméthylpentène. Les résultats sont repris dans le tableau 4 ci-dessous.

[0233] [Tableaux4]

	Perméabilité (Barrer)			Sélectivité		
	H2	VF3	CTFE	CTFE/VF3 3	CTFE/H2	H2/VF3
PMP	169	14	380	28	2	12,1
				VF3/CTF E	H2/CTFE	H2/VF3
Cel.	11	1	< 0,1	> 10	> 115	11
PI	3,5	0,2	0,01	15,1	264	17,5

[0234] *PMP = polyméthylpentène ; PI = Polyimide ; Cel. = acétate de cellulose ; La perméabilité du CTFE est une moyenne de deux mesures : 387 barrer et 373 barrer obtenue respectivement avec une différence de pression entre l'entrée et la sortie de la membrane de 4,8 bars et 4,7 bars.*

[0235] Les résultats ci-dessus montrent que les membranes en polyoléfine sont plus perméables à l'hydrogène et au chlorotrifluoroéthylène qu'au trifluoroéthylène. Ainsi, une composition issue de la réaction d'hydrogénolyse entre le CTFE et H2 est facilement séparée par une membrane de type polyoléfine telle que polyméthylpentène. Une grande quantité de CTFE et d'hydrogène sont retirés du flux de réaction et recyclés. Un flux enrichi en trifluoroéthylène est ainsi obtenu. Alternativement, les résultats ci-dessus montrent que les membranes en polyimide et en acétate de cellulose sont plus perméables à l'hydrogène et au VF3 qu'au chlorotrifluoroéthylène. Ainsi, une composition issue de la réaction d'hydrogénolyse entre le CTFE et H2 est facilement séparée par une membrane de type polyimide ou cellulose telle que l'acétate de cellulose. Une grande quantité de CTFE est éliminée du flux de réaction et recyclée. Un flux enrichi en trifluoroéthylène est également obtenu, l'hydrogène pouvant être facilement séparé du trifluoroéthylène pour séparation membranaire comme expliqué dans la présente demande ou par une étape d'absorption/désorption décrite ci-dessus dans la présente demande.

[0236] La haute sélectivité CTFE/VF3 est particulièrement intéressante car la purification ultérieure du trifluoroéthylène est plus facilement mise en œuvre compte tenu de la faible quantité de CTFE dans le flux de trifluoroéthylène issu de l'étape de séparation par membrane.

[0237] Exemple 4 : Séparation VF3/hydrofluoroalcane

[0238] Le protocole expérimental détaillé ci-dessus à l'exemple 1 a été mis en œuvre indépendamment pour chaque composé du mélange considéré : trifluoroéthylène et un hydrofluorocarbure (pentafluoroéthane (HFC-125) et 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a)). La membrane utilisée est en polyméthylpentène. Le résultat sont repris dans le tableau 5 ci-dessous. La valeur de perméabilité est exprimée en Barrer. La sélectivité mentionnée dans le tableau correspond au rapport entre la perméabilité mesurée pour les deux espèces considérées.

[0239] [Tableaux5]

	Perméabilité (Barrer)			Sélectivité	
	VF3	HFC-125	HFC-134a	VF3/HFC-125	VF3/HFC-134a
PMP	14	0,2	0,3	72	47

[0240] *PMP = polyméthylpentène*

[0241] Les résultats ci-dessus montrent que les membranes en polyoléfine sont plus perméables au trifluoroéthylène qu'à un hydrofluoroalcane tel que le pentafluoroéthane ou le 1,1,2,2-tétrafluoroéthane. Le VF3 peut donc être facilement séparé d'hydrofluoroalcane tel que le HFC-125 ou le HFC-134a. Ainsi, des membranes de type polyoléfine peuvent être utilisées dans des procédés de production du trifluoroéthylène à partir du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane ou générant du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane au cours du procédé. Le produit désiré, i.e. VF3, est séparé efficacement du HFC-134a.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de séparation d'un mélange comprenant du trifluoroéthylène et un hydrofluorocarbure ; ledit procédé comprenant une étape de mise en contact dudit mélange avec une membrane **M4** pour former un flux **F9** comprenant trifluoroéthylène et un flux **F10** comprenant ledit hydrofluorocarbure.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que ladite membrane **M4** étant en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polyoléfine, polyéther, polyimide, polyaramide, polyamide, polysulfone, polyfluorure de vinylidène, cellulose, polyméthylméthacrylate, polytétrafluoroéthylène, polyfluorure de vinyl, polychlorotrifluoroéthylène, polyéthylènetétrafluoroéthylène ou copolymère tétrafluoroéthylène/perfluorovinyléther éventuellement substitué par un groupement SO_3H .
- [Revendication 3] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ladite membrane **M4** est choisie parmi un film, une structure stratifiée, des fibres creuses et des fibres revêtues.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ladite membrane **M4** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polyoléfine, polyéther, polyimide et cellulose.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ladite membrane **M4** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène, polyméthylpentène, acétate de cellulose, polyimide, poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] et poly(oxyde de phénylène).
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ladite membrane **M4** est en polypropylène ou en polyméthylpentène.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit hydrofluorocarbure est un hydrofluoroalcane sélectionné parmi le groupe consistant en pentafluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, 1,1-difluoroéthane, 1,2-difluoroéthane, 1,1,2-trifluoroéthane, fluorométhane, difluorométhane, trifluorométhane, 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, 1,1,1,2,3-pentafluoropropane, 1,1,1,3,3-pentafluoropropane et 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane.

- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit hydrofluorocarbure est un hydrofluoroalcane sélectionné parmi le groupe consistant en pentafluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, 1,1-difluoroéthane, 1,2-difluoroéthane, 1,1,2-trifluoroéthane.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ladite membrane **M4** a une sélectivité supérieure à 10, avantageusement supérieure à 15, de préférence supérieure à 20, plus préférentiellement supérieure à 25, en particulier supérieure à 30 ; ladite sélectivité étant calculée par le rapport entre la perméabilité du trifluoroéthylène et la perméabilité dudit hydrofluorocarbure à travers ladite membrane **M4**.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit hydrofluorocarbure est un hydrofluoroalcane sélectionné parmi le groupe consistant en pentafluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, et ladite membrane **M4** est en polypropylène, polyméthylpentène, acétate de cellulose, polyimide, poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] et poly(oxyde de phénylène).
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit hydrofluorocarbure est un hydrofluoroalcane sélectionné parmi le groupe consistant en pentafluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, et ladite membrane **M4** est en polypropylène ou en polyméthylpentène, de préférence en polyméthylpentène.
- [Revendication 12] Procédé de production du trifluoroéthylène comprenant une étape A1) de déhydrofluoration du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane ou une étape de réaction entre le chlorodifluorométhane et le chlorofluorométhane pour former un courant comprenant du trifluoroéthylène et un hydrofluorocarbure ; et une étape B1) de séparation d'un courant comprenant du trifluoroéthylène et un hydrofluorocarbure selon l'une quelconque des revendications précédentes 1 à 11 avec une membrane **M4** pour former un flux **F9'** comprenant du trifluoroéthylène et un flux **F10'** comprenant ledit hydrofluorocarbure.
- [Revendication 13] Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que ledit hydrofluorocarbure est un hydrofluoroalcane sélectionné parmi le groupe consistant en pentafluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et 1,1,2,2-tétrafluoroéthane, et ladite membrane **M4** est en un matériau sé-

lectionné parmi le groupe consistant en polypropylène, polyméthylpentène, acétate de cellulose, polyimide, poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] et poly(oxyde de phénylène).

[Revendication 14]

Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que ledit hydrofluorocarbure est le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et ladite membrane **M4** est en un matériau sélectionné parmi le groupe consistant en polypropylène, polyméthylpentène, acétate de cellulose, polyimide, poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)] et poly(oxyde de phénylène).

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**

US 2016/347693 A1 (FUKUSHIMA MASATO [JP]
ET AL) 1 décembre 2016 (2016-12-01)

WO 2015/006258 A1 (ARKEMA INC [US])
15 janvier 2015 (2015-01-15)

WO 2013/128102 A1 (ARKEMA FRANCE [FR])
6 septembre 2013 (2013-09-06)

**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