

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
09 novembre 2023 (09.11.2023)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2023/213893 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 17/23 (2006.01) C07C 21/18 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2023/061695

(22) Date de dépôt international :
03 mai 2023 (03.05.2023)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2204198 03 mai 2022 (03.05.2022) FR

(71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR] ; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 COLOMBES (FR).

(72) Inventeurs : LAVY, Cédric ; ARKEMA FRANCE - CRRA, Rue Henri Moissan, CS 42063, 69491 PIERRE-BENITE CEDEX (FR). HISLER, Kevin ; ARKEMA FRANCE - CRRA, Rue Henri Moissan, CS 42063, 69491 PIERRE-BENITE CEDEX (FR). CAMBRODON, Alexandre ; ARKEMA FRANCE - CRRA, Rue Henri Moissan, CS 42063, 69491 PIERRE-BENITE CEDEX (FR). LANNUZEL, Thierry ; ARKEMA FRANCE - CRRA, Rue Henri Moissan, CS 42063, 69491 PIERRE-BENITE CEDEX (FR).

(74) Mandataire : ARKEMA PATENT ; ARKEMA FRANCE DRD DPI, 420 rue d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA,

NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING TRIFLUOROETHYLENE

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRODUCTION DU TRIFLUOROÉTHYLÈNE

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing trifluoroethylene in a reactor provided with a fixed catalytic bed comprising a catalyst, said method comprising a step a) of reacting, in the gas phase, a composition A comprising chlorotrifluoroethylene with hydrogen in the presence of a catalyst in order to produce a stream B comprising trifluoroethylene. The invention is characterised in that said composition A also comprises at least one of the additional compounds C1, selected from the group consisting of 1,1,1-trifluoroethane, 1,1,1,2-tetrafluoroethane, hexafluorocyclobutene, fluoroethane, 2-chloro-1,1,1-trifluoroethane and 1,2-dichlorohexafluorocyclobutane. The present invention also relates to a chlorotrifluoroethylene composition.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de production du trifluoroéthylène dans un réacteur muni d'un lit catalytique fixe comprenant un catalyseur, ledit procédé comprenant une étape a) de réaction d'une composition A comprenant du chlorotrifluoroéthylène avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur et en phase gazeuse pour produire un courant B comprenant du trifluoroéthylène, caractérisé en ce que ladite composition A comprend également au moins l'un des composés additionnels C1 choisis parmi le groupe consistant en 1,1,1-trifluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, hexafluorocyclobutène, fluoroéthane, 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane, 1,2-dichlorohexafluorocyclobutane. La présente invention concerne également une composition de chlorotrifluoroéthylène.



WO 2023/213893 A1

Description**Titre : Procédé de production du trifluoroéthylène****Domaine technique de l'invention**

5 La présente invention concerne un procédé de production d'hydrofluorooléfines. En particulier, la présente invention concerne un procédé de production du trifluoroéthylène (HFO-1123 ou VF_3) par hydrogénolyse du chlorotrifluoroéthylène. La présente invention concerne également une composition comprenant du chlorotrifluoroéthylène.

10 Arrière-plan technologique de l'invention

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. Le trifluoroéthylène est un gaz dans les conditions normales de pression et de température. Les
15 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
20 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.

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
25 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
30 groupe VIII à pression atmosphérique et à des températures peu élevées.

On connaît par EP 2 993 213 un procédé de production du trifluoroéthylène. Celui-ci peut être obtenu par hydrogénolyse du chlorotrifluoroéthylène ou par décomposition thermique du chlorodifluorométhane et du chlorofluorométhane. Le procédé de production implique la mise

en œuvre d'une étape de distillation à une pression de 10 barg et par laquelle le trifluoroéthylène est récupéré par soutirage latérale. La mise en œuvre d'une distillation à haute pression nécessite la mise en place de conditions opératoires particulières compte tenu du caractère explosif du trifluoroéthylène au-delà de 3 bara.

- 5 Il existe donc un besoin pour fournir un procédé plus simple et plus sûr de production du trifluoroéthylène tout en maintenant des rendements et des sélectivités élevées.

Résumé de l'invention

Selon un premier aspect, la présente invention fournit un procédé de production du trifluoroéthylène dans un réacteur muni d'un lit catalytique fixe comprenant un catalyseur, ledit
10 procédé comprenant une étape a) de réaction d'une composition **A** comprenant du chlorotrifluoroéthylène avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur et en phase gazeuse pour produire un courant **B** comprenant du trifluoroéthylène, caractérisé en ce que ladite composition **A** comprend également au moins l'un des composés additionnels **C1** choisi parmi
15 le groupe consistant en 1,1,1-trifluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, hexafluorocyclobutène, fluoroéthane, 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane, 1,2-dichloro-hexafluorocyclobutane.

De manière surprenante, il a été observé que la productivité en trifluoroéthylène était augmentée en présence des composés additionnels **C1**. La présence de ces composés en faible
20 quantité en sus du chlorotrifluoroéthylène permet d'améliorer le procédé de production du trifluoroéthylène. La présente invention démontre qu'il n'est pas nécessaire d'avoir du chlorotrifluoroéthylène de haute pureté pour aboutir à des productivités importantes. Cela permet de simplifier le procédé de production et d'en limiter le coût global.

Selon un mode de réalisation préféré, la teneur massique totale en ledit au moins l'un des
25 composés additionnels **C1** est inférieure à 15% sur base du poids total de ladite composition **A**, de préférence inférieure à 10% sur base du poids total de ladite composition **A**, en particulier inférieure à 5% sur base du poids total de ladite composition **A**.

Selon un mode de réalisation préféré, ladite composition **A** comprend au moins 80% en poids de chlorotrifluoroéthylène sur base du poids total de ladite composition **A**, de préférence au
30 moins 95% en poids de chlorotrifluoroéthylène sur base du poids total de ladite composition **A**, en particulier au moins 90% en poids de chlorotrifluoroéthylène sur base du poids total de ladite composition **A**.

Selon un mode de réalisation préféré, ladite composition **A** comprend également du trifluoroéthylène, de préférence dans une teneur massique inférieure à 5% sur base du poids total de ladite composition **A**.

5 Selon un mode de réalisation préféré, ladite composition **A** comprend également au moins l'un des composés additionnels **C2** sélectionné parmi le groupe consistant en 1,1,2-trifluoroéthane, 1-chloro-1,1,2-trifluoroéthane, 1-chloro-2,2-difluoroéthylène, E/Z-1-chloro-1,2-difluoroéthylène, 1-chloro-1,2,2-trifluoroéthane.

Selon un mode de réalisation préféré, la teneur massique en ledit au moins l'un des composés additionnels **C2** est inférieure à 5% sur base du poids total de ladite composition **A**.

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

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

15 Selon un mode de réalisation préféré, ledit procédé comprend une étape i') d'activation du catalyseur, mise en œuvre préalablement à l'étape a), par mise en contact de celui-ci avec un flux gazeux comprenant un agent réducteur, un gaz inerte ou un mélange de ceux-ci.

Selon un mode de réalisation préféré, au cours de ladite étape i') :

- 20 - la température du lit catalytique est augmentée d'une température T1 à une température T2 supérieure à T1 avec un gradient de température inférieure à 0,5°C/min ; ou
- la température du lit catalytique est augmentée d'une température T1 à une température T2 supérieure à T1 par paliers.

25 Selon un second aspect, la présente invention fournit une composition comprenant au moins 80% en poids de chlorotrifluoroéthylène et au moins l'un des composés additionnels choisi parmi le groupe consistant en 1,1,1-trifluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, hexafluorocyclobutène, fluoroéthane, 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane, 1,2-dichloro-hexafluorocyclobutane ; la teneur massique totale en ledit au moins l'un des composés additionnels est inférieur à 15% sur base du poids total de ladite composition.

30 **Description détaillée de l'invention**

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

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

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

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

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

Catalyseur

De préférence, le catalyseur est à base d'un métal des colonnes 8 à 10 du tableau périodique
15 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
20 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
25 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
30 préférentiellement l'alumine est une alumine alpha.

Activation du catalyseur

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, un gaz inerte ou un mélange de ceux-ci.

5 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 C₁-C₆ et les hydrohalocarbures en C₁-C₁₀, ou un mélange de ceux-ci ; de préférence l'hydrogène ou un hydrohalocarbure en C₁-C₁₀, ou un mélange de ceux-ci ; en particulier l'hydrogène, chlorotrifluoroéthylène, trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthane, trifluoroéthane ou difluoroéthane ou un mélange de ceux-ci.

10 Le gaz inerte peut être de l'azote ou de l'argon ; de préférence de l'azote.

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
15 comme agent réducteur.

De préférence, au cours de l'étape i'), la température du lit catalytique est augmentée d'une température T1 à une température T2. En particulier, au cours de ladite étape i'), la température du lit catalytique est augmentée d'une température T1 à une température T2 supérieure à T1 avec un gradient de température inférieure à 0,5°C/min. Le gradient de température mis en
20 œuvre permet d'éviter une dégradation précoce du catalyseur et ainsi de permettre un meilleur rendement ou une meilleure productivité de la réaction d'hydrogénolyse. En particulier, la température est augmentée avec un gradient de température inférieur à 0,45°C/min ou inférieur à 0,40°C/min, ou inférieur à 0,35°C/min, ou inférieur à 0,30°C/min, ou inférieur à 0,25°C/min, ou inférieur à 0,20°C/min, ou inférieur à 0,15°C/min, ou inférieur à 0,10°C/min, ou
25 inférieur à 0,05°C/min. La température T1 représente la température initiale de l'étape d'activation. Cette température T1 peut être la température ambiante. Alternativement, la température T1 peut être comprise entre 0°C et 150°C, avantageusement entre 0°C et 120°C, de préférence entre 0°C et 100°C, plus préférentiellement entre 10°C et 100°C, en particulier entre 20°C et 100°C, plus particulièrement entre 20°C et 75°C, de manière privilégiée entre 20°C et
30 50°C. La température T2 représente la température à atteindre lors de la phase d'activation. La température T2 est avantageusement comprise entre 150°C et 400°C, de préférence entre 155°C et 375°C, plus préférentiellement entre 160°C et 350°C, en particulier entre 165°C et 325°C, plus particulièrement entre 170°C et 320°C, de manière privilégiée entre 175°C et 310°C, de manière

plus privilégiée entre 180°C et 300°C. Selon un mode de réalisation préféré, le température T2 est avantageusement comprise entre 185°C et 290°C, de préférence entre 190°C et 280°C, plus préférentiellement entre 195°C et 270°C, en particulier entre 200°C et 260°C. La température T2 peut être maintenue de 5 min à 200h, de préférence de 10 min à 100h, en particulier de 15 min à 75h, plus particulièrement de 30 min à 50h, de manière privilégiée de 1h à 25h. La température T2 peut être maintenue de 5 min à 24h, de préférence de 10 min à 20h, en particulier de 15 min à 15h, plus particulièrement de 30 min à 10h, de manière privilégiée de 1h à 10h.

De préférence, le flux gazeux utilisé au cours de l'étape i') ne comprend pas d'oxygène. De préférence, l'étape i') peut être mise en œuvre avec une quantité d'agent réducteur supérieure à 0,01 mol par gramme de catalyseur, de préférence supérieure à 0,05 par gramme de catalyseur. En particulier, l'étape i') peut être mise en œuvre avec une quantité d'agent réducteur comprise entre 0,01 et 10 mol par gramme de catalyseur, de préférence entre 0,05 et 5 mol par gramme de catalyseur.

Selon un autre mode de réalisation, au cours de l'étape i'), la température du lit catalytique est augmentée d'une température T1 à une température T2 par paliers. L'activation du catalyseur par paliers permet de rendre le catalyseur plus performant. La mise en œuvre de paliers permet d'éviter une dégradation du catalyseur. Il a également été observé que les propriétés du catalyseur étaient en outre d'autant plus améliorées si la montée en température entre les paliers est progressive et relativement lente par rapport aux conditions usuelles d'activation d'un catalyseur. Ainsi, de préférence, à l'étape i'), entre deux paliers, la température est augmentée avec un gradient de température inférieur à 0,5°C/min. Le gradient de température mis en œuvre entre deux paliers permet d'éviter une dégradation précoce du catalyseur et ainsi de permettre un meilleur rendement ou une meilleure productivité de la réaction d'hydrogénolyse. En particulier, la température est augmentée avec un gradient de température inférieur 0,45°C/min ou inférieur à 0,40°C/min, ou inférieur à 0,35°C/min, ou inférieur à 0,30°C/min, ou inférieur à 0,25°C/min, ou inférieur à 0,20°C/min, ou inférieur à 0,15°C/min, ou inférieur à 0,10°C/min, ou inférieur à 0,05°C/min. La température T1 représente la température initiale de l'étape d'activation. Cette température T1 peut être la température ambiante. Alternativement, la température T1 peut être comprise entre 0°C et 150°C, avantageusement entre 0°C et 120°C, de préférence entre 0°C et 100°C, plus préférentiellement entre 10°C et 100°C, en particulier entre 20°C et 100°C, plus particulièrement entre 20°C et 75°C, de manière privilégiée entre 20°C et 50°C. La température T2 représente la température à atteindre lors de

la phase d'activation. La température T2 est avantageusement comprise entre 150°C et 400°C, de préférence entre 155°C et 375°C, plus préférentiellement entre 160°C et 350°C, en particulier entre 165°C et 325°C, plus particulièrement entre 170°C et 320°C, de manière privilégiée entre 175°C et 310°C, de manière plus privilégiée entre 180°C et 300°C. Selon un mode de réalisation

5 préféré, le température T2 est avantageusement comprise entre 185°C et 290°C, de préférence entre 190°C et 280°C, plus préférentiellement entre 195°C et 270°C, en particulier entre 200°C et 260°C. La température T2 peut être maintenue de 5min à 200h, de préférence de 10 min à 100h, en particulier de 15 min à 75h, plus particulièrement de 30 min à 50h, de manière privilégiée de 1h à 25h. La température T2 peut être maintenue de 5 min à 24h, de préférence

10 de 10 min à 20h, en particulier de 15 min à 15h, plus particulièrement de 30 min à 10h, de manière privilégiée de 1h à 10h. L'étape i') d'activation du catalyseur contient au moins un palier entre la température T1 et la température T2. L'étape i') d'activation du catalyseur peut comprendre plusieurs paliers entre la température T1 et la température T2. De préférence, l'étape i') comprend au moins un palier à une température T1a comprise entre 90 et 120°C. La

15 présence d'un palier entre 90°C et 120°C est à privilégier pour augmenter la durée de vie du catalyseur. L'étape i') peut également comprendre un ou plusieurs paliers entre la température T1 et T1a et/ou entre la température T1a et T2. De préférence, chaque palier entre la température T1 et la température T2 peut durer entre 5 min et 200 h, de préférence entre 10 min et 100 h, en particulier entre 15 min et 75h, plus particulièrement entre 30 min et 50h. En

20 particulier, chaque palier entre la température T1 et la température T2 peut durer entre 5 min et 24h, de préférence entre 10 min et 20h, en particulier entre 15 min et 15h, plus particulièrement entre 30 min et 10h. En particulier, le palier à la température T1a peut durer entre 5 min et 200 h, de préférence entre 10 min et 100 h, en particulier entre 15 min et 75h, plus particulièrement entre 30 min et 50h. De manière privilégiée, le palier à la température T1a

25 peut durer entre 5 min et 24h, de préférence entre 10 min et 20h, en particulier entre 15 min et 15h, plus particulièrement entre 30 min et 10h.

Le flux gazeux utilisé au cours de l'étape i') peut être différent au cours du temps. Par exemple, le flux gazeux peut comprendre un gaz inerte entre deux paliers et par exemple comprendre un agent réducteur entre deux autres paliers. En particulier, le flux gazeux comprend un gaz inerte

30 lorsque l'étape i') est mise en œuvre entre la température T1 et T1a et le flux gazeux comprend un agent réducteur, de préférence l'hydrogène ou des hydrohalocarbures en C₁-C₁₀ tels que définis ci-dessus, lorsque l'étape i') est mise en œuvre entre la température T1a et T2. Ainsi, le flux gazeux utilisé pendant l'étape i') est modifié pendant le palier mis en œuvre à la

température T1a. Alternativement, le flux gazeux peut comprendre un agent réducteur tel que l'hydrogène ou des hydrohalocarbures en C₁-C₁₀ tels que définis ci-dessus tout au long de l'étape i'), optionnellement en mélange avec un gaz inerte tel que de l'azote. Il a été observé que l'utilisation d'un agent réducteur tel que l'hydrogène ou des hydrohalocarbures en C₁-C₁₀ tels que définis ci-dessus, optionnellement en mélange avec un gaz inerte tel que de l'azote, lors de la montée en température entre la température T1a dudit palier et la température T2 représente un avantage supplémentaire en terme de productivité. Comme mentionné ci-dessus, la température T2 est maintenue pendant une certaine durée. Au cours de ce palier à la température T2, le flux gazeux peut être modifié. Ainsi, le flux gazeux au cours du palier à la température T2 peut comprendre de l'hydrogène ou un hydrohalocarbure en C₁-C₁₀ tels que définis ci-dessus ; en particulier le flux gazeux au cours du palier à la température T2 peut comprendre de l'hydrogène, du chlorotrifluoroéthylène, trifluoroéthane, trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthane ou du difluoroéthane. De préférence, l'étape i') peut être mise en œuvre avec une quantité d'agent réducteur supérieure à 0,01 par gramme de catalyseur, de préférence supérieure à 0,05 par gramme de catalyseur. En particulier, l'étape i') peut être mise en œuvre avec une quantité d'agent réducteur comprise entre 0,01 et 10 mol par gramme de catalyseur, de préférence entre 0,05 et 5 mol par gramme de catalyseur.

Selon un autre mode de réalisation, l'étape d'activation du catalyseur i') comprend la mise en contact dudit catalyseur avec un flux gazeux qui comprend du chlorotrifluoroéthylène, et optionnellement de l'hydrogène. Il a été remarqué que le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) permettait d'activer le catalyseur, en particulier lorsque que de l'hydrogène est également présent. Ceci permet une amélioration du procédé de production du trifluoroéthylène. L'activation en présence de CTFE permet d'activer le catalyseur à plus basse température et fournit donc un procédé moins consommateur en énergie. Le procédé est en outre simplifié puisque l'agent réducteur pendant l'activation est aussi un des réactifs pour la réaction ultérieure. De préférence, dans ce mode de réalisation, l'étape i') est mise en œuvre à une température T2' inférieure à 100°C. Cette température T2' peut être atteinte à partir d'une température T1' en utilisant un gradient de température faible. Ainsi, au cours de ladite étape i'), la température du lit catalytique est augmentée d'une température T1' à une température T2' supérieure à T1', de préférence la température du lit catalytique est augmentée d'une température T1' à une température T2' supérieure à T1' avec un gradient de température inférieure à 0,5°C/min. Le gradient de température mis en œuvre permet d'éviter une dégradation précoce du catalyseur et ainsi de permettre un meilleur rendement ou une

meilleure productivité de la réaction d'hydrogénolyse. En particulier, la température est augmentée avec un gradient de température inférieur 0,45°C/min ou inférieur à 0,40°C/min, ou inférieur à 0,35°C/min, ou inférieur à 0,30°C/min, ou inférieur à 0,25°C/min, ou inférieur à 0,20°C/min, ou inférieur à 0,15°C/min, ou inférieur à 0,10°C/min, ou inférieur à 0,05°C/min.

- 5 De préférence, la température du lit catalytique est augmentée par l'augmentation du temps de contact calculé comme étant le rapport entre le volume, en litre, de catalyseur et le débit total dudit flux gazeux, en normaux litres par seconde, à l'entrée du réacteur. Le temps de contact 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. La température T1' peut être
- 10 comprise entre 0°C et 50°C, avantageusement entre 10°C et 50°C, de préférence entre 20°C et 50°C. De préférence, la température T2' est inférieure à la température T3 de mise en œuvre de l'étape a). La température T3 est de préférence comprise entre 100°C et 180°C, plus préférentiellement entre 100°C et 160°C, en particulier entre 120°C et 160°C.

15 **Régénération du catalyseur**

- 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
- 20 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,
- 25 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
- 30 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
5 en œuvre à une température comprise entre 300°C et 450°C, de préférence entre 300°C et 400°C. Le catalyseur régénéré peut être réutilisé à l'étape a) du présent procédé.

Réaction d'hydrogénolyse

La présente invention comprend, comme mentionné ci-dessus, une étape de réaction
10 d'hydrogénolyse d'une composition **A** comprenant du chlorotrifluoroéthylène avec de l'hydrogène pour produire un courant comprenant du trifluoroéthylène. L'étape d'hydrogénolyse est mise en œuvre en présence d'un catalyseur et en phase gazeuse. De préférence, l'étape d'hydrogénolyse est mise en œuvre en présence d'un catalyseur préalablement activé et en phase gazeuse. L'étape d'hydrogénolyse consiste à introduire
15 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
20 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
25 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.

30 Le rapport molaire H₂/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/H₂ 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
5 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.

Selon la présente invention, ladite composition **A** comprend également au moins l'un des composés additionnels **C1** choisi parmi le groupe consistant en 1,1,1-trifluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, hexafluorocyclobutène, fluoroéthane, 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane, 1,2-
10 dichlorohexafluorocyclobutane.

Ladite composition **A** peut comprendre un ou plusieurs des composés additionnels **C1**. Ladite composition **A** peut comprendre un, deux, trois, quatre, cinq ou l'ensemble des composés additionnels **C1**.

Avantageusement, la teneur massique totale en ledit au moins l'un des composés additionnels
15 **C1** est inférieure à 15% sur base du poids total de ladite composition **A**. De préférence, la teneur massique totale en ledit au moins l'un des composés additionnels **C1** est inférieure à 10%, plus préférentiellement inférieure à 5%, en particulier inférieure à 2%, plus particulièrement inférieure à 1%.

Avantageusement, la teneur massique totale en ledit au moins l'un des composés additionnels
20 **C1** est supérieure à 1 ppm sur base du poids total de ladite composition **A**. De préférence, la teneur massique totale en ledit au moins l'un des composés additionnels **C1** est supérieure à 5 ppm, plus préférentiellement supérieure à 10 ppm, en particulier supérieure à 20 ppm, plus particulièrement supérieure à 50 ppm, de manière privilégiée supérieure à 100 ppm sur base du poids total de ladite composition **A**.

25 Selon un mode de réalisation préféré, la composition **A** comprend le 1,1,1-trifluoroéthane et la teneur massique totale en 1,1,1-trifluoroéthane est inférieure à 5000 ppm, avantageusement inférieure à 2500 ppm, de préférence inférieure à 1000 ppm, plus préférentiellement inférieure à 750 ppm sur base du poids total de ladite composition **A**. Lorsqu'il est contenu dans la composition, la teneur massique totale en 1,1,1-trifluoroéthane est supérieure à 1 ppm,
30 avantageusement supérieure à 5 ppm, de préférence supérieure à 10 ppm, plus préférentiellement supérieure à 20 ppm, en particulier supérieure à 50 ppm, plus particulièrement supérieure à 100 ppm sur base du poids total de ladite composition **A**.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition **A** comprend le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et la teneur massique totale en 1,1,1,2-tétrafluoroéthane est inférieure à 1000 ppm, avantageusement inférieure à 750 ppm, de préférence inférieure à 500 ppm, plus préférentiellement inférieure à 250 ppm, en particulier inférieure à 100 ppm sur base du poids total de ladite composition **A**. Lorsqu'il est contenu dans la composition, la teneur massique totale en 1,1,1,2-tétrafluoroéthane est supérieure à 1 ppm, avantageusement supérieure à 5 ppm, de préférence supérieure à 10 ppm, plus préférentiellement supérieure à 20 ppm sur base du poids total de ladite composition **A**.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition **A** comprend le hexafluorocyclobutène et la teneur massique totale en hexafluorocyclobutène est inférieure à 1%, avantageusement inférieure à 7500 ppm, de préférence inférieure à 5000 ppm, plus préférentiellement inférieure à 2500 ppm, en particulier inférieure à 1000 ppm sur base du poids total de ladite composition **A**. Lorsqu'il est contenu dans la composition, la teneur massique totale en hexafluorocyclobutène est supérieure à 1 ppm, avantageusement supérieure à 5 ppm, de préférence supérieure à 10 ppm, plus préférentiellement supérieure à 20 ppm, en particulier supérieure à 50 ppm, plus particulièrement supérieure à 100 ppm sur base du poids total de ladite composition **A**.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition **A** comprend le fluoroéthane et la teneur massique totale en fluoroéthane est inférieure à 100 ppm, avantageusement inférieure à 75 ppm, de préférence inférieure à 50 ppm, plus préférentiellement inférieure à 25 ppm, en particulier inférieure à 10 ppm sur base du poids total de ladite composition **A**. Lorsqu'il est contenu dans la composition, la teneur massique totale en fluoroéthane est supérieure à 0,1 ppm, avantageusement supérieure à 0,5 ppm, de préférence supérieure à 1 ppm sur base du poids total de ladite composition **A**.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition **A** comprend le 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane et la teneur massique totale en 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane est inférieure à 1%, avantageusement inférieure à 7500 ppm, de préférence inférieure à 5000 ppm, plus préférentiellement inférieure à 2500 ppm, en particulier inférieure à 1000 ppm sur base du poids total de ladite composition **A**. Lorsqu'il est contenu dans la composition, la teneur massique totale en 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane est supérieure à 1 ppm, avantageusement supérieure à 5 ppm, de préférence supérieure à 10 ppm, plus préférentiellement supérieure à 20 ppm, en particulier supérieure à 50 ppm, plus particulièrement supérieure à 100 ppm sur base du poids total de ladite composition **A**.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition **A** comprend le 1,2-dichlorohexafluorocyclobutane. Le 1,2-dichlorohexafluorocyclobutane peut exister sous la forme de deux diastéréoisomères. Le terme « 1,2-dichlorohexafluorocyclobutane » se réfère aux deux diastéréoisomères. De préférence, la teneur massique totale en 1,2-dichlorohexafluorocyclobutane est inférieure à 15%, avantageusement inférieure à 10%, de préférence inférieure à 5%, en particulier inférieure à 1% sur base du poids total de ladite composition **A**. Selon un mode de réalisation privilégié, la teneur massique totale en 1,2-dichlorohexafluorocyclobutane est inférieure à 5000 ppm, avantageusement inférieure à 1000 ppm, de préférence inférieure à 500 ppm, plus préférentiellement inférieure à 250 ppm, en particulier inférieure à 100 ppm sur base du poids total de ladite composition **A**. Lorsqu'il est contenu dans la composition, la teneur massique totale en 1,2-dichlorohexafluorocyclobutane est supérieure à 1 ppm, avantageusement supérieure à 5 ppm, de préférence supérieure à 10 ppm, plus préférentiellement supérieure à 20 ppm sur base du poids total de ladite composition **A**.

Selon un mode de réalisation préféré, ladite composition **A** comprend au moins 80% en poids de chlorotrifluoroéthylène sur base du poids total de ladite composition **A**, avantageusement au moins 82% en poids, de préférence au moins 84% en poids, plus préférentiellement au moins 86% en poids, en particulier au moins 88% en poids, plus particulièrement au moins 90%, de manière privilégiée au moins 92% en poids de chlorotrifluoroéthylène sur base du poids total de ladite composition **A**.

Ladite composition **A** peut également comprendre du trifluoroéthylène, de préférence dans une teneur massique inférieure à 5%, de préférence inférieure à 4,5%, en particulier inférieur à 4% sur base du poids total de ladite composition **A**.

Ladite composition **A** peut éventuellement comprendre au moins l'un des composés additionnels **C2** sélectionné parmi le groupe consistant en 1,1,2-trifluoroéthane, 1-chloro-1,1,2-trifluoroéthane, 1-chloro-2,2-difluoroéthylène, E/Z-1-chloro-1,2-difluoroéthylène, 1-chloro-1,2,2-trifluoroéthane. La teneur massique en ledit au moins l'un des composés additionnels **C2** peut être inférieure à 5% sur base du poids total de ladite composition **A**, avantageusement inférieure à 4%, de préférence inférieure à 3%, plus préférentiellement inférieure à 2%, en particulier inférieure à 1% sur base du poids total de ladite composition **A**.

Traitement du flux de réaction

Le courant **B** issu de l'étape a) peut être traité pour récupérer un courant le trifluoroéthylène (HFO-1123) purifié. Ledit courant **B** peut comprendre, outre le trifluoroéthylène, HF, HCl, de l'hydrogène n'ayant pas réagi, du chlorotrifluoroéthylène n'ayant pas réagi, éventuellement un ou plusieurs des composés additionnels **C1** ou **C2**.

5 Ledit courant **B** peut être traité selon les étapes suivantes :

- i) Elimination de HF et/ou HCl dudit flux de produit obtenu à l'étape a) pour former un mélange gazeux ;
- ii) Séchage du mélange gazeux issu de l'étape i) ;
- 10 iii) Traitement du mélange gazeux séché à l'étape ii) pour éliminer l'hydrogène et optionnellement des gaz inertes ;
- iv) Distillation du mélange issu de l'étape iii).

Le courant **B** issu de l'étape a) est récupéré en sortie de réacteur sous forme gazeuse. De préférence, en sortie du réacteur d'hydrogénolyse, le flux de produit est tout d'abord traité pour éliminer HCl et HF. Le flux de produit est passé dans de l'eau dans une colonne de lavage puis
15 par un lavage avec une base diluée telle que NaOH ou KOH. Le reste du mélange gazeux, constitué des réactifs non convertis (H_2 et CTFE), de l'azote de dilution (si présent), du trifluoroéthylène et des composés additionnels mentionnés ci-dessus est dirigé vers un sécheur afin d'éliminer les traces d'eau de lavage. Le séchage peut être réalisé à l'aide de produits tels que le sulfate de calcium de sodium ou de magnésium, le chlorure de calcium, le carbonate de
20 potassium, le gel de silice (silicagel) ou les zéolites. Dans un mode de réalisation, on utilise pour le séchage un tamis moléculaire (zéolite) tel que la siliporite. Le mélange gazeux ainsi séché est 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
25 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
30 éliminés en tête de colonne d'absorption. Les organiques sont ensuite récupérés par chauffage de l'éthanol à son point d'ébullition (désorption), pour être ensuite distillés. Alternativement, l'étape iii) peut être mise en œuvre par un procédé de séparation membranaire.

Selon l'étape iv), les organiques ainsi obtenus sont distillés pour former et récupérer un courant **D1** comprenant du trifluoroéthylène et un courant **D2** comprenant le chlorotrifluoroéthylène et éventuellement un ou plusieurs des composés additionnels **C1** ou **C2**. Le courant **D2** peut être recyclé à l'étape a).

- 5 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. De préférence, l'étape iv) de distillation est mise en œuvre
- 10 dans une colonne de distillation comprend un garnissage structuré. Il a été observé qu'un garnissage structuré permettait d'obtenir une étape de distillation plus efficace. Ledit garnissage structuré peut être fait d'un matériau métallique. Ledit courant **D1** est de préférence récupéré en tête de la colonne de distillation. Avant d'être récupéré, le courant **D1** peut éventuellement être condensé partiellement en tête de la colonne de distillation. Lorsque la condensation
- 15 partielle est mise en œuvre, le flux **D1** est porté à une température de -50°C à -70°C. La température est ajustée en fonction de la pression appliquée. La condensation partielle permet d'améliorer l'efficacité de la distillation en limitant la teneur en composés additionnels dans le courant **D1**. Ledit courant **D1** peut comprendre au moins 95% de trifluoroéthylène, avantageusement au moins 96%, de préférence au moins 97%, en particulier au moins 98%, plus
- 20 particulièrement au moins 99% en poids sur base du poids total dudit courant **B**.

Composition

Selon un second aspect, la présente invention fournit des compositions comprenant du chlorotrifluoroéthylène.

- 25 Ladite composition comprend au moins 80% en poids de chlorotrifluoroéthylène et au moins l'un des composés additionnels choisi parmi le groupe consistant en 1,1,1-trifluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, hexafluorocyclobutène, fluoroéthane, 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane, 1,2-dichlorohexafluorocyclobutane ; la teneur massique totale en ledit au moins l'un des composés additionnels est inférieure à 15% sur base du poids total de ladite
- 30 composition.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition comprend le 1,1,1-trifluoroéthane et la teneur massique totale en 1,1,1-trifluoroéthane est inférieure à 5000 ppm, avantageusement inférieure à 2500 ppm, de préférence inférieure à 1000 ppm, plus préférentiellement inférieure

à 750 ppm sur base du poids total de ladite composition. Lorsqu'il est contenu dans la composition, la teneur massique totale en 1,1,1-trifluoroéthane est supérieure à 1 ppm, avantageusement supérieure à 5 ppm, de préférence supérieure à 10 ppm, plus préférentiellement supérieure à 20 ppm, en particulier supérieure à 50 ppm, plus particulièrement supérieure à 100 ppm sur base du poids total de ladite composition.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition comprend le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et la teneur massique totale en 1,1,1,2-tétrafluoroéthane est inférieure à 1000 ppm, avantageusement inférieure à 750 ppm, de préférence inférieure à 500 ppm, plus préférentiellement inférieure à 250 ppm, en particulier inférieure à 100 ppm sur base du poids total de ladite composition. Lorsqu'il est contenu dans la composition, la teneur massique totale en 1,1,1,2-tétrafluoroéthane est supérieure à 1 ppm, avantageusement supérieure à 5 ppm, de préférence supérieure à 10 ppm, plus préférentiellement supérieure à 20 ppm sur base du poids total de ladite composition.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition comprend le hexafluorocyclobutène et la teneur massique totale en hexafluorocyclobutène est inférieure à 1%, avantageusement inférieure à 7500 ppm, de préférence inférieure à 5000 ppm, plus préférentiellement inférieure à 2500 ppm, en particulier inférieure à 1000 ppm sur base du poids total de ladite composition. Lorsqu'il est contenu dans la composition, la teneur massique totale en hexafluorocyclobutène est supérieure à 1 ppm, avantageusement supérieure à 5 ppm, de préférence supérieure à 10 ppm, plus préférentiellement supérieure à 20 ppm, en particulier supérieure à 50 ppm, plus particulièrement supérieure à 100 ppm sur base du poids total de ladite composition.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition comprend le fluoroéthane et la teneur massique totale en fluoroéthane est inférieure à 100 ppm, avantageusement inférieure à 75 ppm, de préférence inférieure à 50 ppm, plus préférentiellement inférieure à 25 ppm, en particulier inférieure à 10 ppm sur base du poids total de ladite composition. Lorsqu'il est contenu dans la composition, la teneur massique totale en fluoroéthane est supérieure à 0,1 ppm, avantageusement supérieure à 0,5 ppm, de préférence supérieure à 1 ppm sur base du poids total de ladite composition.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition comprend le 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane et la teneur massique totale en 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane est inférieure à 1%, avantageusement inférieure à 7500 ppm, de préférence inférieure à 5000 ppm, plus préférentiellement inférieure à 2500 ppm, en particulier inférieure à 1000 ppm sur base du poids total de ladite composition. Lorsqu'il est contenu dans la composition, la teneur massique

totale en 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane est supérieure à 1 ppm, avantageusement supérieure à 5 ppm, de préférence supérieure à 10 ppm, plus préférentiellement supérieure à 20 ppm, en particulier supérieure à 50 ppm, plus particulièrement supérieure à 100 ppm sur base du poids total de ladite composition.

- 5 Selon un mode de réalisation préféré, la composition comprend le 1,2-dichlorohexafluorocyclobutane et la teneur massique totale en 1,2-dichlorohexafluorocyclobutane est inférieure à 15%, avantageusement inférieure à 10%, de préférence inférieure à 5%, en particulier inférieure à 1% sur base du poids total de ladite composition. Selon un mode de réalisation privilégié, la teneur massique totale en 1,2-dichlorohexafluorocyclobutane est
- 10 inférieure à 5000 ppm, avantageusement inférieure à 1000 ppm, de préférence inférieure à 500 ppm, plus préférentiellement inférieure à 250 ppm, en particulier inférieure à 100 ppm sur base du poids total de ladite composition. Lorsqu'il est contenu dans la composition, la teneur massique totale en 1,2-dichlorohexafluorocyclobutane est supérieure à 1 ppm, avantageusement supérieure à 5 ppm, de préférence supérieure à 10 ppm, plus
- 15 préférentiellement supérieure à 20 ppm sur base du poids total de ladite composition.

Exemple

Dans un réacteur tubulaire constitué d'un tube inox d'une longueur de 1200 mm sur un diamètre de 25 mm, et équipé d'une double enveloppe, on a introduit 25 cm³ de catalyseur (0,2% de

20 palladium supporté sur alumine alpha). Le catalyseur ainsi chargé a été ensuite activé de la manière suivante : le tube réactionnel a été placé dans un four tubulaire et a été alimenté par un flux d'hydrogène (de 0,05 à 0,1 moles par gramme de catalyseur). Le lit catalytique est chauffé à une température de 200°C à 250°C avec un gradient de température de 0,2°C/min. Après cette période d'activation, le tube a été refroidi à température ambiante puis a été isolé

25 pour être ensuite installer sur un banc de test d'hydrogénolyse.

On utilise 4 bancs de test en parallèle comprenant chacun un réacteur préparé comme décrit ci-dessus. On a alimenté les quatre bancs avec 1 mol/h de composition de départ et 1 mol/h d'hydrogène sous forme anhydre. La température de la double enveloppe du réacteur est de 25°C. Le temps de contact, calculé comme étant le rapport entre le volume en litre de catalyseur

30 et la somme des débits des réactifs en normaux litres par secondes, était de l'ordre de 22 secondes. Des essais sont réalisés à partir de différentes compositions de départ. L'exemple 1 comparatif a été mis en œuvre à partir de chlorotrifluoroéthylène. L'exemple 2 selon l'invention a été mis en œuvre à partir du chlorotrifluoroéthylène utilisé à l'exemple comparatif auquel a

été ajouté les composés suivants pour obtenir une composition **A** avec les proportions mentionnées pour chacun des constituants : 1,1,1-trifluoroéthane (519 ppm), 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (39 ppm), hexafluorocyclobutène (880 ppm), fluoroéthane (5 ppm), 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane (600 ppm), 1,2-dichlorohexafluorocyclobutane (68 ppm) et
 5 trifluoroéthylène (2,9%) et le complément en chlorotrifluoroéthylène.

L'exemple 3 selon l'invention a été mis en œuvre à partir du chlorotrifluoroéthylène utilisé à l'exemple comparatif auquel a été ajouté les composés suivants pour obtenir une composition **A** avec les proportions mentionnées pour chacun des constituants : 1,1,1-trifluoroéthane (453 ppm), 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (56 ppm), hexafluorocyclobutène (754 ppm), 2-chloro-1,1,1-
 10 trifluoroéthane (455 ppm) et 1,2-dichlorohexafluorocyclobutane (54 ppm) et le complément en chlorotrifluoroéthylène.

L'exemple 4 selon l'invention a été mis en œuvre à partir du chlorotrifluoroéthylène utilisé à l'exemple comparatif auquel a été ajouté les composés suivants pour obtenir une composition **A** avec les proportions mentionnées pour chacun des constituants : 1,1,1-trifluoroéthane (450
 15 ppm), 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (52 ppm) et 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane (467 ppm) et le complément en chlorotrifluoroéthylène.

Les résultats sont repris dans le tableau 1 ci-dessous :

[Tableau 1]

Exemples	Débit H2 g/h	Débit CTFE g/h	Product. VF3 g/h
Ex. 1 (Comp.)	2	115,87	113,04
Ex. 2 (Invention)	2	115,87	173,33
Ex. 3 (Invention)	2	115,87	160,67
Ex. 4 (invention)	2	115,87	158,45

20

La productivité mentionnée correspond à la somme des productivités obtenues pour l'ensemble des quatre bancs d'hydrogénolyse. Comme on peut le constater, la productivité en trifluoroéthylène est améliorée significativement en partant de la composition selon l'invention par rapport à une composition de chlorotrifluoroéthylène sans les composés additionnels.

25

Revendications

1. 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
5 d'une composition **A** comprenant du chlorotrifluoroéthylène avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur et en phase gazeuse pour produire un courant **B** comprenant du trifluoroéthylène,
caractérisé en ce que ladite composition **A** comprend également au moins l'un des composés additionnels **C1** choisi parmi le groupe consistant en 1,1,1-trifluoroéthane,
10 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, hexafluorocyclobutène, fluoroéthane, 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane, 1,2-dichlorohexafluorocyclobutane.
2. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que la teneur massique totale en ledit au moins l'un des composés additionnels **C1** est inférieure à 15% sur base
15 du poids total de ladite composition **A**, de préférence inférieure à 10% sur base du poids total de ladite composition **A**, en particulier inférieure à 5% sur base du poids total de ladite composition **A**.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que
20 ladite composition **A** comprend au moins 80% en poids de chlorotrifluoroéthylène sur base du poids total de ladite composition **A**, de préférence au moins 85% en poids de chlorotrifluoroéthylène sur base du poids total de ladite composition **A**, en particulier au moins 90% en poids de chlorotrifluoroéthylène sur base du poids total de ladite composition **A**.
- 25 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ladite composition **A** comprend également du trifluoroéthylène, de préférence dans une teneur massique inférieure à 5% sur base du poids total de ladite composition **A**.
- 30 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ladite composition **A** comprend également au moins l'un des composés additionnels **C2** sélectionné parmi le groupe consistant en 1,1,2-trifluoroéthane, 1-chloro-1,1,2-trifluoroéthane, 1-chloro-2,2-difluoroéthylène, E/Z-1-chloro-1,2-difluoroéthylène, 1-chloro-1,2,2-trifluoroéthane.

6. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que la teneur massique en ledit au moins l'un des composés additionnels **C2** est inférieure à 5% sur base du poids total de ladite composition **A**.
- 5
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le catalyseur comprend du palladium supporté sur de l'alumine alpha.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le chlorotrifluoroéthylène et l'hydrogène sont sous forme anhydre.
- 10
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit procédé comprend une étape i') d'activation du catalyseur, mise en œuvre préalablement à l'étape a), par mise en contact de celui-ci avec un flux gazeux comprenant un agent réducteur, un gaz inerte ou un mélange de ceux-ci.
- 15
10. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que au cours de ladite étape i') :
- la température du lit catalytique est augmentée d'une température T1 à une température T2 supérieure à T1 avec un gradient de température inférieure à 0,5°C/min ; ou
 - la température du lit catalytique est augmentée d'une température T1 à une température T2 supérieure à T1 par paliers.
- 20
11. Composition comprenant au moins 80% en poids de chlorotrifluoroéthylène et au moins l'un des composés additionnels choisi parmi le groupe consistant en 1,1,1-trifluoroéthane, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, hexafluorocyclobutène, fluoroéthane, 2-chloro-1,1,1-trifluoroéthane, 1,2-dichloro-hexafluorocyclobutane ; la teneur massique totale en ledit au moins l'un des composés additionnels est inférieure à 15% sur base du poids total de ladite composition.
- 25
- 30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2023/061695

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07C 17/23</i> (2006.01)i; <i>C07C 21/18</i> (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Cabot P L ET AL. "Palladium-Assisted Electrodehalogenation of 1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane on Lead Cathodes Combined with Hydrogen Diffusion Anodes" <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 144 (11), 01 January 1997 (1997-01-01), pages 3749-3757, Retrieved from the Internet: https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1838086 [retrieved on 2022-11-22] XP093000597 see also "Results and discussion", 2nd paragraph; page 3751; figure 2	11
X	FR 1284241 A (ALLIED CHEM) 09 February 1962 (1962-02-09) examples	11
X	WO 2005108331 A1 (HONEYWELL INT INC [US]; COTTRELL STEPHEN A [US]; JONES WILLIAM R [US]) 17 November 2005 (2005-11-17) page 2, paragraph 2; examples	11
X	EP 0053657 A1 (ALLIED CORP [US]) 16 June 1982 (1982-06-16) examples 5-7; tables 5-7	11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 26 July 2023		Date of mailing of the international search report 03 August 2023
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Bedel, Christian Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2023/061695

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013128102 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 06 September 2013 (2013-09-06) cited in the application claims; examples	1-11
X	US 5243103 A (LEROT LUC [BE] ET AL) 07 September 1993 (1993-09-07) claims; examples	1-11
X	WO 2012000853 A1 (SOLVAY SOLEXIS SPA [IT]; MILLEFANTI STEFANO [IT] ET AL.) 05 January 2012 (2012-01-05) claims; examples	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2023/061695

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
FR	1284241	A	09 February 1962	FR	1284241	A	09 February 1962
				GB	931643	A	17 July 1963
				US	3043889	A	10 July 1962
WO	2005108331	A1	17 November 2005	CN	1980874	A	13 June 2007
				EP	1742900	A1	17 January 2007
				JP	2007535577	A	06 December 2007
				KR	20070004990	A	09 January 2007
				US	2005261528	A1	24 November 2005
				WO	2005108331	A1	17 November 2005
				EP	0053657	A1	16 June 1982
EP	0053657	A1	16 June 1982	EP	0053657	A1	16 June 1982
				JP	H0359047	B2	09 September 1991
				JP	H0433773	B2	04 June 1992
				JP	H02167238	A	27 June 1990
				JP	S57122021	A	29 July 1982
				WO	2013128102	A1	06 September 2013
WO	2013128102	A1	06 September 2013	EP	2819979	A1	07 January 2015
				ES	2690055	T3	19 November 2018
				FR	2987358	A1	30 August 2013
				JP	5952430	B2	13 July 2016
				JP	2015513545	A	14 May 2015
				KR	20140129300	A	06 November 2014
				US	2015094432	A1	02 April 2015
				WO	2013128102	A1	06 September 2013
				US	5243103	A	07 September 1993
WO	2012000853	A1	05 January 2012	CN	102971278	A	13 March 2013
				EP	2588434	A1	08 May 2013
				JP	5964823	B2	03 August 2016
				JP	2013534529	A	05 September 2013
				RU	2013104169	A	10 August 2014
				US	2013131402	A1	23 May 2013
				US	2014303411	A1	09 October 2014
				US	2016303543	A1	20 October 2016
				WO	2012000853	A1	05 January 2012

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C17/23 C07C21/18 ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07C				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	<p>Cabot P L ET AL: "Palladium-Assisted Electrodehalogenation of 1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane on Lead Cathodes Combined with Hydrogen Diffusion Anodes", J. Electrochem. Soc, 144 (11), 1 janvier 1997 (1997-01-01), pages 3749-3757, XP093000597, Extrait de l'Internet: URL:https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1838086 [extrait le 2022-11-22] voir aussi "Results and discussion", 2e paragraphe; page 3751; figure 2</p> <p style="text-align: center;">-----</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	11		
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <p style="text-align: center;">26 juillet 2023</p>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <p style="text-align: center;">03/08/2023</p>		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <p style="text-align: center;">Bedel, Christian</p>		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 1 284 241 A (ALLIED CHEM) 9 février 1962 (1962-02-09) exemples -----	11
X	WO 2005/108331 A1 (HONEYWELL INT INC [US]; COTTRELL STEPHEN A [US]; JONES WILLIAM R [US]) 17 novembre 2005 (2005-11-17) page 2, alinéa 2; exemples -----	11
X	EP 0 053 657 A1 (ALLIED CORP [US]) 16 juin 1982 (1982-06-16) exemples 5-7; tableaux 5-7 -----	11
X	WO 2013/128102 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 6 septembre 2013 (2013-09-06) cité dans la demande revendications; exemples -----	1-11
X	US 5 243 103 A (LEROT LUC [BE] ET AL) 7 septembre 1993 (1993-09-07) revendications; exemples -----	1-11
X	WO 2012/000853 A1 (SOLVAY SOLEXIS SPA [IT]; MILLEFANTI STEFANO [IT] ET AL.) 5 janvier 2012 (2012-01-05) revendications; exemples -----	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2023/061695

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 1284241	A	09-02-1962	FR 1284241 A	09-02-1962
			GB 931643 A	17-07-1963
			US 3043889 A	10-07-1962

WO 2005108331	A1	17-11-2005	CN 1980874 A	13-06-2007
			EP 1742900 A1	17-01-2007
			JP 2007535577 A	06-12-2007
			KR 20070004990 A	09-01-2007
			US 2005261528 A1	24-11-2005
			WO 2005108331 A1	17-11-2005

EP 0053657	A1	16-06-1982	CA 1230131 A	08-12-1987
			EP 0053657 A1	16-06-1982
			JP H0359047 B2	09-09-1991
			JP H0433773 B2	04-06-1992
			JP H02167238 A	27-06-1990
			JP S57122021 A	29-07-1982

WO 2013128102	A1	06-09-2013	CN 104125940 A	29-10-2014
			EP 2819979 A1	07-01-2015
			ES 2690055 T3	19-11-2018
			FR 2987358 A1	30-08-2013
			JP 5952430 B2	13-07-2016
			JP 2015513545 A	14-05-2015
			KR 20140129300 A	06-11-2014
			US 2015094432 A1	02-04-2015
			WO 2013128102 A1	06-09-2013

US 5243103	A	07-09-1993	AUCUN	

WO 2012000853	A1	05-01-2012	CN 102971278 A	13-03-2013
			EP 2588434 A1	08-05-2013
			JP 5964823 B2	03-08-2016
			JP 2013534529 A	05-09-2013
			RU 2013104169 A	10-08-2014
			US 2013131402 A1	23-05-2013
			US 2014303411 A1	09-10-2014
			US 2016303543 A1	20-10-2016
			WO 2012000853 A1	05-01-2012
