

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 096 984**

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

②1 N° d'enregistrement national : **20 05959**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 07 C 19/08 (2019.12), C 07 C 17/38**

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 08.06.20.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 11.12.20 Bulletin 20/50.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés : Division demandée le 08/06/20 bénéficiant de la date de dépôt du 09/06/17 de la demande initiale n° 1755162.

Demande(s) d'extension :

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

⑦2 Inventeur(s) : WENDLINGER Laurent et DEURBERT Dominique.

⑦3 Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société Anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

⑤4 **1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane de haute pureté, son procédé de fabrication et utilisation.**

⑤7 La présente invention concerne un procédé de fabrication du 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane de haute pureté et une composition renfermant principalement du 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane, apte à être utilisée comme agent de nettoyage dans l'industrie des semi-conducteurs.

FR 3 096 984 - A1



## Description

### **Titre de l'invention : 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane de haute pureté, son procédé de fabrication et utilisation**

- [0001] La présente invention concerne un procédé de fabrication du 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane de haute pureté et une composition renfermant principalement du 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane, apte à être utilisée comme agent de nettoyage dans l'industrie des semi-conducteurs.
- [0002] Le 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane (HFC-236ea) est un hydrofluorocarbure et a été décrit comme matière première pour fabriquer du 1,1,1,2,3-pentafluoropropène ou comme intermédiaire dans la fabrication du 1,1,1,2,3-pentafluoropropane et/ou du 1,1,1,2-tetrafluoropropène. On peut citer notamment les documents US 5679875, US 539600, US 8359964 et US 8389779).
- [0003] Le 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane peut notamment être préparé par hydrogénation catalytique de l'hexafluoropropène.
- [0004] Il peut également être préparé par pyrolyse à haute température du chlorodifluorométhane ( $\text{CHClF}_2$ ) en présence de 1,1,1,2-tetrafluoroéthane. On peut citer par exemple le document WO 1996029296.
- [0005] Le 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane peut aussi être préparé selon un procédé au cours lequel au moins un tétrafluorochloropropène est obtenu à partir de la déchlorofluoruration du 1,1,1,2,2-pentafluoro-3,3-dichloropropane (HCFC-225ca) et/ou du 1,1,2,2,3-pentafluoro-1,3-dichloropropane (HCFC-225cb) avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur constitué d'un oxyde métallique. Puis le(s) tétrafluorochloropropène(s) produit(s) (1,1,1,2-tetrafluoro-3-chloro-2-propene (HCFO-1224yd), 1,1,2,3-tetrafluoro-1-chloro-2-propene (HCFO-1224ye) et 1,1,2,3-tetrafluoro-3-chloro-1-propene (HCFO-1224yc)) est ou sont ensuite fluoré(s) en présence d'un catalyseur pour conduire au HFC-236ea. On peut citer par exemple les documents US 5532418.
- [0006] Enfin, selon US 5563304, le 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane peut être préparé par réaction du 1,2,3,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225ye) avec du fluorure d'hydrogène à une température élevée, sur un catalyseur choisi dans le groupe comprenant le fluorure d'aluminium, l'oxyde d'aluminium fluoruré, des métaux à support fluorure d'aluminium, des métaux à support oxyde d'aluminium fluoruré et des catalyseurs comprenant du chrome trivalent.
- [0007] La présente demande a pour premier objet un procédé de fabrication du 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane de haute pureté.
- [0008] Le procédé selon la présente invention comprend la fourniture d'un flux comprenant

au plus 99 % en poids du 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane puis le traitement dudit flux pour donner une composition comprenant au moins 99,4 % en poids du HFC-236ea, et au plus 0,6% en poids d'au moins un composé choisi parmi l'hexafluoropropène, du cis/trans-1,2,3,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225ye(Z/E)), du 1,1,3,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225zc), du 1,1,2,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225yc), du 2,3,3,3-tetrafluoropropène (HFO-1234yf), du cis/trans-1,3,3,3-tetrafluoropropène(HFO-1234ze(Z/E)), du 3,3,3-trifluoropropène (HFO-1243zf), du 1,1,1,2,3,3,3-peptafluoropropane (HFC-227ea), du 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane (HFC-236fa), du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa), du 1,1,1,2,3-pentafluoropropane (HFC-245eb), du 1,1,1,2-tetrafluoropropane (HFC-254eb), du 1,1,1,3-tetrafluoropropane (HFC-254fb), du 1,1,1-trifluoropropane (HFC-263fb), du 1,1,2-trifluoroéthane (HFC-143), du hexafluorocyclopropane (cyclo-C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>), du octafluorocyclobutane (cyclo-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>), du cis/trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butène (HFO-356mff(Z/E)), de l'eau, de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxygène, du CO<sub>2</sub>, du CO et de l'HF. Ce traitement comprend au moins une étape de séparation et/ou purification.

- [0009] Le flux comprenant au plus 99 % en poids du 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane peut être obtenu à partir de toute méthode de préparation du 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane. On préfère toutefois, la méthode d'hydrogénation catalytique de l'hexafluoropropène.
- [0010] Comme séparation, on peut citer la condensation, l'évaporation, la décantation, l'absorption, le lavage, l'extraction liquide-liquide.
- [0011] Comme purification, on peut citer la photochloration, la distillation, par exemple la distillation extractive, la distillation azéotropique, l'adsorption sur solide et plus particulièrement adsorption sur tamis moléculaire, alumine ou charbon actif et la séparation membranaire
- [0012] La présente invention a plus particulièrement pour objet, un procédé de fabrication du 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane comprenant (i) au moins une étape d'hydrogénation de l'hexafluoropropène (HFP) pour donner un flux comprenant du 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane, éventuellement de l'hexafluoropropène non réagi, de l'hydrogène non réagi, du cis/trans-1,2,3,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225ye(Z/E)), du 1,1,3,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225zc), du 1,1,2,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225yc), du 2,3,3,3-tetrafluoropropène (HFO-1234yf), du cis/trans-1,3,3,3-tetrafluoropropène(HFO-1234ze(Z/E)), du 3,3,3-trifluoropropène (HFO-1243zf), du 1,1,1,2,3,3,3-peptafluoropropane (HFC-227ea), du 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane (HFC-236fa), du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa), du 1,1,1,2,3-pentafluoropropane (HFC-245eb), du 1,1,1,2-tetrafluoropropane (HFC-254eb), du 1,1,1,3-tetrafluoropropane (HFC-254fb), du 1,1,1-trifluoropropane (HFC-263fb), du 1,1,2-trifluoroéthane (HFC-143), du hexa-

fluorocyclopropane (cyclo-C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>), du octafluorocyclobutane (cyclo-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>), du cis/trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butène (HFO-356mff(Z/E)), de l'eau et de l'HF ;(ii) au moins une étape de séparation et/ou de purification pour donner une composition comprenant au moins 99,4 % en poids du HFC-236ea, et au plus 0,6% en poids d'au moins un composé choisi parmi l'hexafluoropropène, du cis/trans-1,2,3,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225ye(Z/E)), du 1,1,3,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225zc), du 1,1,2,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225yc), du 2,3,3,3-tetrafluoropropène (HFO-1234yf), du cis/trans-1,3,3,3-tetrafluoropropène(HFO-1234ze(Z/E)), du 3,3,3-trifluoropropène (HFO-1243zf), du 1,1,1,2,3,3,3-peptafluoropropane (HFC-227ea), du 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane (HFC-236fa), du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa), du 1,1,1,2,3-pentafluoropropane (HFC-245eb), du 1,1,1,2-tetrafluoropropane (HFC-254eb), du 1,1,1,3-tetrafluoropropane (HFC-254fb), du 1,1,1-trifluoropropane (HFC-263fb), du 1,1,2-trifluoroéthane (HFC-143), du hexafluorocyclopropane (cyclo-C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>), du octafluorocyclobutane (cyclo-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>), du cis/trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butène (HFO-356mff(Z/E)), de l'eau, de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxygène, du CO<sub>2</sub>, du CO et de l'HF.

[0013] Les étapes de séparation et/ou purification peuvent être choisies parmi les suivantes :

- [0014] – Adsorption, par exemple sur alumine activée et/ou tamis moléculaire  
 – Distillation,  
 – Séparation membranaire,  
 – Lavage à l'eau,  
 – La photochloration.

[0015] Les étapes de séparation et/ou purification peuvent comprendre au moins une étape d'adsorption, de préférence sur alumine activée et/ou tamis moléculaire et au moins une étape de distillation.

[0016] De préférence, les étapes de séparation et/ou purification peuvent comprendre (a) au moins une étape d'élimination de l'HF par adsorption sur alumine activée ou par séparation membranaire, et/ou (b) au moins une étape d'élimination de l'eau par adsorption sur tamis moléculaire dont la taille des pores est comprise entre 3 Å et 5 Å, et/ou (c) au moins une étape de distillation.

[0017] Avantagusement, les étapes de séparation et/ou purification comprennent successivement (a) au moins une étape d'élimination d'HF, (b) au moins une étape d'élimination d'eau et (c) au moins une étape de distillation.

[0018] L'étape de distillation (c) peut être réalisée par une colonne de distillation qui permet d'obtenir le HFC-236ea purifié en tête de colonne et de récupérer des composés lourds en pied de colonne ou par une colonne de distillation qui permet de récupérer des composés légers en tête de colonne, le HFC-236ea purifié en soutirage latéral de cette

colonne et des composés lourds en pied de cette colonne.

- [0019] A l'issue de l'étape de distillation, le HFC-236ea peut subir une ultime purification (d) sur tamis moléculaire présentant une taille de pores supérieure ou égale à 4Å.
- [0020] L'étape de distillation (c) peut être réalisée à une pression comprise entre 1 et 15 bar absolu, avantageusement entre 3 et 10 bar absolu.
- [0021] L'étape de distillation (c) peut aussi être réalisée par l'emploi de deux colonnes de distillation. La première colonne de distillation peut être utilisée pour éliminer les composés légers tels que par exemple HFP, HFO-1234yf, HFO-1243zf, HFO-1225ye(Z/E), HFO-1234ze(Z/E), HFO-1225zc, HFC-227ea, HFC-236fa, HFC-254eb, le cyclo-HFP tandis que la seconde colonne de distillation peut être utilisée pour éliminer les composés lourds tels que par exemple HFC-245fa, HFC-245eb, HFO-356mff(Z/E), HFC-254fb. Le HFC-236ea purifié est ainsi obtenu en tête de la seconde colonne de distillation. Optionnellement, ces deux colonnes de distillation ou la colonne de distillation avec soutirage latéral peuvent être avantageusement remplacées par une seule colonne de distillation à paroi (divided wall column) qui offre à la fois des économies de capital et d'énergie.
- [0022] Selon un autre mode de réalisation préféré, l'étape d'élimination de l'HF (a) peut être réalisée par un lavage à l'eau optionnellement suivi par un lavage avec une solution de soude ou de potasse pour neutraliser les traces d'acidité résiduelles.
- [0023] Selon un autre mode de réalisation préférentiel, l'étape d'élimination de l'HF (a) peut être précédée par une étape (a0) de photochloration des oléfines présentes dans le HFC-236ea. Dans ce cas, l'étape d'élimination de l'HF (a) sera très préférentiellement un lavage par une solution aqueuse permettant d'absorber non seulement l'HF mais aussi l'HCl formé et le Cl<sub>2</sub> résiduel au cours de l'étape de photochloration.
- [0024] L'étape (a0) de photochloration peut être réalisée en phase liquide ou en phase gaz dans un réacteur de photochloration équipé d'une lampe et d'une fenêtre transparente. Un mélange de chlore et le flux comprenant du HFC-236ea, contenant des produits fluorés insaturés est introduit dans le réacteur de photochloration. De façon préférentielle, la réaction est effectuée en phase gaz et le flux issu, contenant le HFC-236ea et les produits saturés chlorofluorés, est directement envoyé à l'étape suivante de purification.
- [0025] De préférence, l'étape d'hydrogénation est mise en œuvre en présence d'un catalyseur.
- [0026] Comme catalyseur, on peut citer notamment des métaux tels que Pd, Ru, Pt, Rh, Ir, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Re, Os, Au, Ge, Te éventuellement supporté. Comme support, on peut citer notamment le carbone, l'alumine, l'alumine fluoré, AlF<sub>3</sub>, les oxydes, les oxyfluorures et les fluorures de Cr, Ti, Zr, Mg, Zn, la silice et le carbure de silicium.
- [0027] La quantité de métaux présents dans le catalyseur, lorsque celui-ci est supporté, peut

être comprise entre 0,001 et 10 % en poids, de préférence comprise entre 0,001 et 0,2 % en poids.

- [0028] L'étape d'hydrogénation est avantageusement mise en œuvre en présence du Pd supporté sur alumine, de préférence sous la forme polymorphique alpha.
- [0029] L'étape d'hydrogénation peut être mise en œuvre aussi bien en phase liquide qu'en phase gaz. La phase gaz est toutefois préférée.
- [0030] L'étape d'hydrogénation est de préférence mise en œuvre en présence d'hydrogène, avantageusement avec un rapport molaire hydrogène / HFP compris entre 1 et 50, et tout particulièrement compris entre 2 et 15.
- [0031] L'étape d'hydrogénation est de préférence mise en œuvre à une température comprise entre 50 et 200°C, de préférence comprise entre 80 et 120°C.
- [0032] De préférence, la température à l'entrée du réacteur de l'étape d'hydrogénation est comprise entre 30 et 100° C, avantageusement comprise entre 40 et 80° C.
- [0033] Le temps de contact de l'étape d'hydrogénation, défini comme le rapport du volume du lit catalytique sur le débit volumique du flux total dans les conditions normales de température et de pression, est de préférence comprise entre 0,1 s et 20 s et avantageusement comprise entre 0,5 et 5 s.
- [0034] L'étape d'hydrogénation est de préférence mise en œuvre à une pression absolue comprise entre 0,5 et 20 bar et avantageusement comprise entre 1 et 5 bar.
- [0035] De préférence, l'étape d'hydrogénation est mise en œuvre en présence d'un diluant qui peut être co-introduit avec les réactifs dans le milieu réactionnel. Le diluant est un gaz inerte qui ne réagit pas dans les conditions de l'étape d'hydrogénation. Comme diluant, on peut citer l'azote, l'hélium ou l'argon.
- [0036] Le rapport molaire du diluant/réactifs à l'entrée du réacteur de l'étape d'hydrogénation peut être compris entre 100 :1 et 1 :1, de préférence entre 10 :1 et 1 :1, avantageusement entre 5 :1 et 1 :1.
- [0037] Le diluant peut être le produit d'hydrogénation qui est le HFC-236ea. Dans ce cas, une partie de l'effluent gazeux issu du réacteur comprenant du HFC-236ea, de l'hydrogène non réagi et éventuellement de l'hexafluoropropène non réagi, du 1,1,1,2,3-pentafluoropropane (HFC-245eb) et du 1,1,1,2-tetrafluoropropane (HFC-254eb) est recyclé et l'autre partie de l'effluent gazeux issu du réacteur est soumis à une étape de séparation et/ou purification.
- [0038] Le flux gazeux comprenant la boucle de recyclage et les réactifs peuvent être pré-chauffés avant introduction dans le réacteur.
- [0039] Selon le procédé de l'invention on utilise, de préférence un réacteur adiabatique.
- [0040] La partie de l'effluent gazeux recyclée au réacteur représente, de préférence au moins 90% en volume de la totalité de l'effluent à la sortie du réacteur, avantageusement au moins 93% en volume. De façon particulièrement préférée, la partie de l'effluent

recyclée au réacteur représente entre 94 et 98% en volume de l'effluent total à la sortie du réacteur.

- [0041] Le flux à l'issue de l'étape d'hydrogénation peut être soumis à une étape de condensation dans des conditions telles que l'hydrogène non réagi n'est pas condensé et qu'une partie d'HFC-236ea formé à l'étape (i) est condensé.
- [0042] De préférence, l'étape de condensation est mise en œuvre à une température comprise entre 0 et 50°C et à une pression comprise entre 0,5 et 20 bar absolu, avantageusement entre 1 et 5 bars absolu.
- [0043] De préférence, l'étape de condensation est mise en œuvre dans des conditions telles qu'entre 1 et 30 % d'HFC-236ea en sortie du réacteur est condensé et avantageusement entre 2 et 10 % est condensé.
- [0044] La fraction non condensée est ensuite recyclée à l'étape d'hydrogénation (i) après un éventuel chauffage.
- [0045] La fraction condensée est ensuite évaporée avant d'être envoyée à l'étape de séparation et/ou purification décrite précédemment.
- [0046] Au cours de la réaction d'hydrogénation, on peut observer la coupure de la liaison carbone-fluore conduisant ainsi à la formation d'une petite quantité HF qui peut être néfaste à l'utilisation du HFC-236ea dans l'industrie des semi-conducteurs.
- [0047] Après séparation du flux à l'issue de l'étape (i), on peut soumettre le flux comprenant majoritairement du HFC-236ea à au moins une étape de lavage pour réduire la teneur en HF. Toutefois, la présence résiduelle d'eau peut également rendre inapte à son utilisation dans l'industrie des semi-conducteurs.
- [0048] La présente invention a également pour objet une composition comprenant au moins 99,4 % en poids du HFC-236ea, et au plus 0,6% en poids d'au moins un composé choisi parmi l'hexafluoropropène, du cis/trans-1,2,3,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225ye(Z/E)), du 1,1,3,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225zc), du 1,1,2,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225yc), du 2,3,3,3-tetrafluoropropène (HFO-1234yf), du cis/trans-1,3,3,3-tetrafluoropropène(HFO-1234ze(Z/E)), du 3,3,3-trifluoropropène (HFO-1243zf), du 1,1,1,2,3,3,3-peptafluoropropane (HFC-227ea), du 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane (HFC-236fa), du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa), du 1,1,1,2,3-pentafluoropropane (HFC-245eb), du 1,1,1,2-tetrafluoropropane (HFC-254eb), du 1,1,1,3-tetrafluoropropane (HFC-254fb), du 1,1,1-trifluoropropane (HFC-263fb), du 1,1,2-trifluoroéthane (HFC-143), du hexafluorocyclopropane (cyclo-C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>), du octafluorocyclobutane (cyclo-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>), du cis/trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butène (HFO-356mff(Z/E)), de l'eau, de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxygène, du CO<sub>2</sub>, du CO et de l'HF.
- [0049] De préférence, le HFC-236ea est présent dans la composition en quantité supérieure

ou égale à 99,9% en poids, avantageusement supérieure ou égale à 99,99% en poids et de manière encore plus préférée, supérieure ou égale à 99,995 % en poids.

- [0050] Selon un mode de réalisation, la composition comprend au moins 99,4 %, de préférence 99,9 % en poids, avantageusement 99,99% en poids, voire même 99,995 % en poids du HFC-236ea et au plus 0,1 % en poids d'HF, de préférence au plus 1 ppm d'HF et avantageusement au plus 0,1 ppm d'HF.
- [0051] Selon un mode de réalisation, la composition comprend au moins 99,4 %, de préférence 99,9 % en poids, avantageusement 99,99% en poids, voire même 99,995 % en poids du HFC-236ea et au plus 190 ppm d'eau, de préférence au plus 10 ppm d'eau et avantageusement au plus 1 ppm d'eau.
- [0052] Selon un mode de réalisation, la composition comprend au moins 99,4 %, de préférence 99,9 % en poids, avantageusement 99,99% en poids, voire même 99,995 % en poids du HFC-236ea et au plus 5 ppm d'hydrogène, de préférence au plus 1 ppm d'hydrogène, plus préférentiellement au plus 0,3 ppm d'hydrogène et avantageusement au plus 0,1 ppm d'hydrogène.
- [0053] Selon un mode de réalisation, la composition comprend au moins 99,4 %, de préférence 99,9 % en poids, avantageusement 99,99% en poids, voire même 99,995 % en poids du HFC-236ea et au plus 3500 ppm d'azote, de préférence au plus 150 ppm d'azote, plus préférentiellement au plus 70 ppm d'azote et avantageusement au plus 5 ppm d'azote.
- [0054] Selon un mode de réalisation, la composition comprend au moins 99,4 %, de préférence 99,9 % en poids, avantageusement 99,99% en poids, voire même 99,995 % en poids du HFC-236ea et au plus 1000 ppm d'oxygène, de préférence au plus 20 ppm d'oxygène, plus préférentiellement au plus 10 ppm d'oxygène et avantageusement au plus 2 ppm d'oxygène.
- [0055] Selon un mode de réalisation, la composition comprend au moins 99,4 %, de préférence 99,9 % en poids, avantageusement 99,99% en poids, voire même 99,995 % en poids du HFC-236ea et au plus 125 ppm de CO<sub>2</sub>, de préférence au plus 20 ppm de CO<sub>2</sub>, plus préférentiellement au plus 5 ppm de CO<sub>2</sub> et avantageusement au plus 2 ppm de CO<sub>2</sub>.
- [0056] Selon un mode de réalisation, la composition comprend au moins 99,4 %, de préférence 99,9 % en poids, avantageusement 99,99% en poids, voire même 99,995 % en poids du HFC-236ea et au plus 90 ppm de CO, de préférence au plus 15 ppm de CO, plus préférentiellement au plus 3 ppm de CO et avantageusement au plus 1.5 ppm de CO.
- [0057] Selon un mode préféré de réalisation, la composition comprend au moins 99,4 %, de préférence 99,9 % en poids, avantageusement 99,99% en poids, voire même 99,995 % en poids du HFC-236ea, au plus 190 ppm d'eau et au plus 0,1 % en poids d'HF, de

préférence au plus 10 ppm d'eau et au plus 1 ppm d'HF et avantageusement au plus 1 ppm d'eau et au plus 0,1 ppm d'HF.

[0058] Quel que soit le mode de réalisation, la composition selon l'invention peut comprendre en outre au plus 1000 ppm, de préférence au plus 100 ppm et avantageusement au plus 10 ppm d'au moins un composé choisi parmi l'hexafluoropropène, du cis/trans-1,2,3,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225ye(Z/E)), du 1,1,3,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225zc), du 1,1,2,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225yc) et du 3,3,3-trifluoropropène (HFO-1243zf) et au plus 5000 ppm, de préférence au plus 500 ppm et avantageusement au plus 50 ppm d'au moins un composé choisi parmi du hexafluorocyclopropane (cyclo-C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>) et du octafluorocyclobutane (cyclo-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>).

[0059] Quel que soit le mode de réalisation, la composition selon l'invention peut comprendre en outre au plus 6000 ppm, de préférence au plus 3000 ppm et avantageusement au plus 1000 ppm d'impuretés totales organiques.

[0060] PARTIE EXPERIMENTALE

[0061] Essai 1

[0062] Dans un équipement de distillation en verre à double enveloppe (refroidi à -20°C), muni d'une colonne "Oldershaw" à environ 10 plateaux théoriques, surmontée d'un condenseur à reflux, on charge 325g d'un mélange (préalablement lavé) comprenant environ 97,8 % en poids de HFC-236ea et ayant la composition suivante :

[0063] [Tableaux1]

Tableau 1	
Composé	Concentration (% poids)
2,3,3,3-tetrafluoropropène (HFO-1234yf)	0,0984
1,3,3,3-tetrafluoropropène(HFO-1234ze)	0,0013
1,1,1,2,3,3,3-peptafluoropropane (HFC-227ea)	0,0117
1,1,1-trifluoropropane (HFC-263fb)	0,0019
1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane (HFC-236fa)	0,0246
1,1,1,2-tetrafluoropropane (HFC-254eb)	0,0581
HFC-236ea:	97,8667
1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa)	0,4825
1,1,1,2,3-pentafluoropropane (HFC-245eb)	1,3576
1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butène (HFO-356mff)	0,0244
1,1,1,3-tetrafluoropropane (HFC-254fb)	0,0728

[0064] La distillation est effectuée à pression atmosphérique. Au total 12 fractions sont soutirées avec une température de tête de 10°C.

[0065] Le Tableau 2 résume la composition en % poids des fractions 2 à 11).

[0066] [Tableaux2]

Comp onent	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11
	17.1 g	35.0 g	51.2 g	42.4 g	26.3 g	17.1 g	12.8 g	16.2 g	31.3 g	16.7 g
HFC-2 27ea	0.070 8	0.0247	0.0063	0.001 3	0.000 4				0.0001	
HFC-2 63fb	0.004 3	0.0032	0.0024	0.001 6	0.001 5	0.000 4	0.0011	0.0009	0.0005	0.0003
HFC-2 36fa	0.105 3	0.0644	0.0319	0.015 7	0.007 5	0.009 3	0.0040	0.0025	0.0011	0.0007
HFC-2 54eb	0.139 4	0.112	0.0852	0.059 9	0.045 8	0.041 7		0.0269	0.0193	0.0113
HFC-2 36ea	99.61 47	99.728 2	99.775 4	99.79 42	99.77 60	99.75 72	99.721 9	99.682 1	99.578 1	99.193 2
HFC-2 45fa	0.045 1	0.0486	0.0681	0.083 1	0.113 7	0.121 6	0.1457	0.1874	0.2538	0.4694
HFC-2 45eb	0.018 8	0.0188	0.0307	0.044 1	0.054	0.069 8	0.0826	0.0987	0.1433	0.3176
HFC-3 56mff	0.000 4				0.000 8			0.0014	0.0026	0.0046

[0067] Les fractions de pureté > 99,7 % sont regroupées et séchées par passage sur un tamis moléculaire de 4Å pour former un lot final.

[0068] L'analyse de ce lot final indique une pureté en HFC-236ea > 99,7 % poids avec une teneur en eau de 11ppm. Aucune trace d'acidité n'est détectée.

[0069] Essai 2

[0070] On fait passer à température ambiante un flux gazeux comprenant 99,8% poids de HFC-236ea, 217 ppm d'HF, 27 ppm d'eau à travers un lit (rapport longueur/diamètre=10) de sphères d'alumine HF-200 BASF (sphères 1/8") et un lit de tamis moléculaires de type siliporite présentant une taille des pores de 3Å, pendant 8 heures. Le flux à la sortie est quasi exempt d'HF (< 1 ppm) et d'eau (<10ppm).

## Revendications

- [Revendication 1] Procédé de fabrication du 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane de haute pureté comprenant (i) la fourniture d'un flux comprenant au plus 99 % en poids du 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane et (ii) le traitement dudit flux pour donner une composition comprenant au moins 99,4 % en poids du HFC-236ea, et au plus 0,6% en poids d'au moins un composé choisi parmi l'hexafluoropropène, du cis/trans-1,2,3,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225ye(Z/E)), du 1,1,3,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225zc), du 1,1,2,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225yc), du 2,3,3,3-tetrafluoropropène (HFO-1234yf), du cis/trans-1,3,3,3-tetrafluoropropène(HFO-1234ze(Z/E)), du 3,3,3-trifluoropropène (HFO-1243zf), du 1,1,1,2,3,3,3-peptafluoropropane (HFC-227ea), du 1,1,1,3,3,3,3-hexafluoropropane (HFC-236fa), du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa), du 1,1,1,2,3-pentafluoropropane (HFC-245eb), du 1,1,1,2-tetrafluoropropane (HFC-254eb), du 1,1,1,3-tetrafluoropropane (HFC-254fb), du 1,1,1-trifluoropropane (HFC-263fb), du 1,1,2-trifluoroéthane (HFC-143), du hexafluorocyclopropane (cyclo-C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>), du octafluorocyclobutane (cyclo-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>), du cis/trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butène (HFO-356mff(Z/E)), de l'eau, de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxygène, du CO<sub>2</sub>, du CO et de l'HF, de préférence le traitement comprenant au moins une étape de séparation et/ou purification.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il comprend (i) au moins une étape d'hydrogénation, de préférence catalytique, de l'hexafluoropropène pour donner un flux comprenant du 1,1,1,2,3,3,3-hexafluoropropane, éventuellement de l'hexafluoropropène non réagi, de l'hydrogène non réagi, du cis/trans-1,2,3,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225ye(Z/E)), du 1,1,3,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225zc), du 1,1,2,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225yc), du 2,3,3,3-tetrafluoropropène (HFO-1234yf), du cis/trans-1,3,3,3-tetrafluoropropène(HFO-1234ze(Z/E)), du 3,3,3-trifluoropropène (HFO-1243zf), du 1,1,1,2,3,3,3-peptafluoropropane (HFC-227ea), du 1,1,1,3,3,3,3-hexafluoropropane (HFC-236fa), du

1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa), du  
 1,1,1,2,3-pentafluoropropane (HFC-245eb), du  
 1,1,1,2-tetrafluoropropane (HFC-254eb), du 1,1,1,3-tetrafluoropropane  
 (HFC-254fb), du 1,1,1-trifluoropropane (HFC-263fb), du  
 1,1,2-trifluoroéthane (HFC-143), du hexafluorocyclopropane (cyclo-C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>), du octafluorocyclobutane (cyclo-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>), du cis/  
 trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butène (HFO-356mff(Z/E)), de l'eau, de  
 l'azote, de l'oxygène, du CO<sub>2</sub>, du CO et de l'HF ;(ii) au moins une étape  
 de séparation et/ou de purification pour donner une composition  
 comprenant au moins 99,4 % en poids du HFC-236ea, et au plus 0,6%  
 en poids d'au moins un composé choisi parmi l'hexafluoropropène, du  
 cis/trans-1,2,3,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225ye(Z/E)), du  
 1,1,3,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225zc), du  
 1,1,2,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225yc), du  
 2,3,3,3-tetrafluoropropène (HFO-1234yf), du cis/  
 trans-1,3,3,3-tetrafluoropropène(HFO-1234ze(Z/E)), du  
 3,3,3-trifluoropropène (HFO-1243zf), du  
 1,1,1,2,3,3,3-peptafluoropropane (HFC-227ea), du  
 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane (HFC-236fa), du  
 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa), du  
 1,1,1,2,3-pentafluoropropane (HFC-245eb), du  
 1,1,1,2-tetrafluoropropane (HFC-254eb), du 1,1,1,3-tetrafluoropropane  
 (HFC-254fb), du 1,1,1-trifluoropropane (HFC-263fb), du  
 1,1,2-trifluoroéthane (HFC-143), du hexafluorocyclopropane (cyclo-C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>), du octafluorocyclobutane (cyclo-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>), du cis/  
 trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butène (HFO-356mff(Z/E)), de l'eau, de  
 l'azote, de l'oxygène, du CO<sub>2</sub>, du CO et de l'HF.

[Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que l'étape de séparation est choisie parmi la condensation, l'évaporation, la décantation, l'absorption, le lavage et l'extraction liquide-liquide.

[Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de purification est choisie parmi la photochloration, la distillation, de préférence la distillation extractive et/ou la distillation azéotropique, l'adsorption sur solide, de préférence l'adsorption sur tamis moléculaire, alumine ou charbon actif et sur membrane.

[Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le traitement dudit flux comprend au moins une étape

d'élimination d'HF, de préférence sur alumine activée, et/ou au moins une étape d'élimination d'eau, de préférence par adsorption sur tamis et avantageusement tamis de 3 à 5 Å et/ou au moins une étape de distillation.

- [Revendication 6] Procédé selon la revendication 4 ou 5 caractérisé en ce que l'étape de distillation est réalisée par l'emploi de deux colonnes de distillation.
- [Revendication 7] Procédé selon la revendication 5 ou 6 caractérisé en ce qu'il comprend une étape de photochloration avant l'étape d'élimination d'HF.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape d'hydrogénation est mise en œuvre en présence d'un diluant.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que à l'issue de l'étape (i) le flux est soumis à une étape de condensation partielle pour conduire à une fraction condensée et une fraction non condensée qui est recyclé à l'étape d'hydrogénation.
- [Revendication 10] Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que la fraction condensée est évaporé puis soumise à au moins une étape de séparation et/ou purification.
- [Revendication 11] Composition comprenant au moins 99,4 % en poids du HFC-236ea, et au plus 0,6% en poids d'au moins un composé choisi parmi l'hexafluoropropène, du 1,1,1,2-tetrafluoropropane, 1,1,1,2,3-pentafluoropropane, de l'eau, de l'HF.
- [Revendication 12] Composition comprenant au moins 99,4 % en poids du HFC-236ea, et au plus 0,6% en poids d'au moins un composé choisi parmi l'hexafluoropropène, du cis/trans-1,2,3,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225ye(Z/E)), du 1,1,3,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225zc), du 1,1,2,3,3-pentafluoropropène (HFO-1225yc), du 2,3,3,3-tetrafluoropropène (HFO-1234yf), du cis/trans-1,3,3,3-tetrafluoropropène(HFO-1234ze(Z/E)), du 3,3,3-trifluoropropène (HFO-1243zf), du 1,1,1,2,3,3,3-peptafluoropropane (HFC-227ea), du 1,1,1,3,3,3,3-hexafluoropropane (HFC-236fa), du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa), du 1,1,1,2,3-pentafluoropropane (HFC-245eb), du 1,1,1,2-tetrafluoropropane (HFC-254eb), du 1,1,1,3-tetrafluoropropane (HFC-254fb), du 1,1,1-trifluoropropane (HFC-263fb), du 1,1,2-trifluoroéthane (HFC-143), du hexafluorocyclopropane (cyclo-C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>), du octafluorocyclobutane (cyclo-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>), du cis/

trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butène (HFO-356mff(Z/E)), de l'eau, de l'azote, de l'oxygène, du CO<sub>2</sub>, du CO et de l'HF.

[Revendication 13] Composition selon la revendication 11 ou 12 caractérisée en ce qu'elle comprend 99,9 % en poids, avantageusement 99,99% en poids, voire même 99,995 % en poids du HFC-236ea, au plus 190 ppm et au plus 0,1 % en poids d'HF, de préférence au plus 10 ppm d'eau et au plus 1 ppm d'HF et avantageusement au plus 1 ppm d'eau et au plus 0,1 ppm d'HF.