(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
30 mars 2023 (30.03.2023)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2023/047056 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 17/23 (2006.01) *C07C 21/18* (2006.01)
C07C 17/383 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2022/051780

(22) Date de dépôt international :
22 septembre 2022 (22.09.2022)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2110009 23 septembre 2021 (23.09.2021) FR

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

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

(74) Mandataire : **LECA, François** ; 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, ME, MG, MK, MN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING AND PURIFYING TRIFLUOROETHYLENE, AND COMPOSITION OBTAINED THEREFROM

(54) **Titre :** PROCÉDÉ DE PRODUCTION ET DE PURIFICATION DU TRIFLUOROÉTHYLÈNE ET COMPOSITION OBTENUE À PARTIR DE CELUI-CI

(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 the steps of: a) reacting chlorotrifluoroethylene with hydrogen in the presence of the catalyst and in the gas phase, in order to produce a flow of product comprising trifluoroethylene; b) treating the flow of product obtained in step a) in order to recover a stream A comprising trifluoroethylene (HFO-1123), chlorotrifluoroethylene (HCFO-1113) and at least one additional compound selected from the group consisting of 1,1-difluoroethylene (HFO-1132a), 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a), 1,1,1-trifluoroethane (HFC-143a) and ethane; the total content by weight of said at least one additional compound in said stream A being less than 0.5%; c) distilling said stream A to recover a stream B comprising at least 99% by weight of trifluoroethylene and less than 0.2% by weight of one or more additional compound(s) selected from the group consisting of 1,1-difluoroethylene (HFO-1132a), 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a), 1,1,1-trifluoroethane (HFC-143a) and ethane, based on the total weight of said stream B. The present invention also relates to a composition comprising at least 99% by weight of trifluoroethylene and from 0.1 to 1000 ppm of ethane, and/or from 0.1 to 1000 ppm of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a), based on the total weight of the 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 les étapes de : a) réaction du chlorotrifluoroéthylène avec de l'hydrogène en présence du catalyseur et en phase gazeuse pour produire un flux de produit comprenant du trifluoroéthylène; b) traitement du flux de produit obtenu à l'étape a) pour récupérer un courant A comprenant du trifluoroéthylène (HFO-1123), chlorotrifluoroéthylène (HCFO-1113) et au moins un composé additionnel sélectionné parmi le groupe consistant en 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a), 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a), 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a) et éthane; la teneur massique totale en ledit au moins un composé additionnel dans ledit courant A étant inférieure à 0,5%; c) distillation dudit courant A pour récupérer un courant B comprenant au moins 99% en poids de trifluoroéthylène et moins de 0,2% en poids d'un ou plusieurs composé(s) additionnel(s) sélectionné(s) parmi le groupe consistant en 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a), 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a), 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a) et éthane sur base du poids total dudit courant B. La présente invention concerne également une composition comprenant au moins 99% en poids de trifluoroéthylène et de 0,1 à 1000 ppm d'éthane, et/ou de 0,1 à 1000 ppm de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a); sur base du poids total de la composition.

WO 2023/047056 A1

[Suite sur la page suivante]

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, 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))*

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))*

Procédé de production et de purification du trifluoroéthylène et composition obtenue à partir de celui-ci

Domaine technique

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 trifluoroéthylène.

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

Compte tenu des principaux risques ci-dessus, la synthèse ainsi que le stockage du VF_3 posent des problèmes particuliers et imposent tout au long de ces processus des règles strictes de sécurité. Une voie connue de préparation du trifluoroéthylène utilise comme produits de départ le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) et l'hydrogène en présence d'un catalyseur et en phase gazeuse.

On connait par WO 2013/128102 un procédé de production du trifluoroéthylène par hydrogénolyse du CTFE en phase gazeuse et en présence d'un catalyseur à base d'un métal du groupe VIII à pression atmosphérique et à des températures peu élevées.

On connait 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.

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 procédé comprenant les étapes de :

a) réaction du chlorotrifluoroéthylène avec de l'hydrogène en présence du catalyseur et en phase gazeuse pour produire un flux de produit comprenant du trifluoroéthylène ;

b) traitement du flux de produit obtenu à l'étape a) pour récupérer un courant **A** comprenant du trifluoroéthylène (HFO-1123), chlorotrifluoroéthylène (HCFO-1113) et au moins un composé additionnel sélectionné parmi le groupe consistant en 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a), 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a), 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a) et éthane ; la teneur massique totale en ledit au moins un composé additionnel dans ledit courant **A** étant inférieure à 0,5% ;

c) distillation dudit courant **A** pour récupérer un courant **B** comprenant au moins 95% en poids de trifluoroéthylène et moins de 0,2% en poids d'un ou plusieurs composé(s) additionnel(s) sélectionné(s) parmi le groupe consistant en 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a), 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a), 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a) et éthane sur base du poids total dudit courant **B**.

La présente invention permet de mettre en œuvre un procédé sûr et efficace de production et de purification du trifluoroéthylène. La teneur en certains composés additionnels est fortement limitée tout en mettant en œuvre un procédé simplifié par rapport à l'art antérieur. Le présent procédé permet également d'obtenir un bon rendement en trifluoroéthylène de haute pureté.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape c) de distillation dudit courant **A** est mise en œuvre à une pression inférieure à 3 bara.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape c) de distillation dudit courant **A** est mise en œuvre dans une colonne de distillation comprend un garnissage structuré.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit courant **A** comprend du 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a) et du 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a), chacun dans une teneur massique inférieure à 0,1% sur base du poids total dudit courant **A**.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit courant **A** comprend 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a) dans une teneur massique inférieure à 0,01% sur base du poids total dudit courant **A**.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit courant **A** comprend de l'éthane dans une teneur massique inférieure à 0,05% sur base du poids total dudit courant **A**.

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

Selon un second aspect, la présente invention fournit une composition comprenant au moins 99% en poids de trifluoroéthylène et

- de 0,1 à 1000 ppm d'éthane, ou
- de 0,1 à 1000 ppm de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a) ; ou
- de 0,1 à 1000 ppm d'éthane et de 0,1 à 1000 ppm de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a) sur base du poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition comprend également de 0,1 à 1000 ppm de 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a) sur base du poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition comprend également de 0,1 à 2000 ppm de 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a) sur base du poids total de la composition.

La présente invention fournit une composition de trifluoroéthylène dans laquelle la teneur dans des composés additionnels est limitée. Ceci procure de nombreux avantages dans les domaines d'applications du trifluoroéthylène.

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.

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 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 des éléments. En particulier, le catalyseur est à base d'un métal sélectionné parmi le groupe consistant en Pd, Pt, Rh, et Ru ; de préférence palladium.

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

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

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

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. Selon un mode de réalisation particulier, l'agent réducteur est choisi dans le groupe

constitué par l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le monoxyde d'azote, le formaldéhyde, les alcanes en C_1-C_6 et les hydrohalocarbures en C_1-C_{10}, ou un mélange de ceux-ci ; de préférence l'hydrogène ou un hydrohalocarbure en C_1-C_{10}, ou un mélange de ceux-ci ; en particulier l'hydrogène, chlorotrifluoroéthylène, trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthane, trifluoroéthane ou difluoroéthane ou un mélange de ceux-ci. De préférence, l'activation du catalyseur est mise en œuvre à une température comprise entre 100°C et 400°C, en particulier à une température comprise entre 150°C et 350°C. En particulier, l'activation du catalyseur est mise en œuvre à une température comprise entre 100°C et 400°C, en particulier à une température comprise entre 150°C et 350°C, en présence d'hydrogène comme agent réducteur.

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 la réaction par rapport au rendement initial avant régénération.

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

Selon un autre mode de réalisation préféré, l'étape de régénération peut être mise en œuvre à une température du lit catalytique supérieure à 200°C, avantageusement supérieure à 230°C, de préférence supérieure à 250°C, en particulier supérieure à 300°C. L'étape de régénération peut être mise en œuvre périodiquement en fonction de la productivité ou de la conversion obtenue à l'étape a). L'étape de régénération peut être mise en œuvre avantageusement à une température du lit catalytique comprise entre 200°C et 300°C, de préférence entre 205°C et 295°C, plus préférentiellement entre 210°C et 290°C, en particulier entre 215°C et 290°C, plus particulièrement entre 220°C et 285°C, de manière privilégiée entre 225°C et 280°C, de manière plus privilégiée entre 230°C et 280°C. Alternativement, l'étape de régénération peut être mise

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

Réaction d'hydrogénolyse

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

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

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

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

Le temps de contact calculé comme étant le rapport entre le volume, en litre, de catalyseur et le débit total du mélange gazeux, en normaux litres par seconde, à l'entrée du réacteur, est

compris entre 1 et 60 secondes, de préférence entre 5 et 45 secondes, en particulier entre 10 et 30 secondes, plus particulièrement entre 15 et 25 secondes.

L'étape d'hydrogénolyse (étape a)) du présent procédé aboutit à la production d'un flux de produit comprenant du trifluoroéthylène. Ledit flux de produit peut également comprendre de l'hydrogène n'ayant pas réagi et du chlorotrifluoroéthylène n'ayant pas réagi. Ledit flux de produit peut également contenir du 1,1-difluoroéthylène, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, 1,1,1-trifluoroéthane ou de l'éthane. Ledit flux de produit peut comprendre également du HCl ou du HF ou un mélange des deux. La mise en œuvre de cette étape a) permet de produire du trifluoroéthylène contenant une teneur réduite en 1,1-difluoroéthylène, 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, 1,1,1-trifluoroéthane et/ou éthane. Ceci facilite les étapes de traitement du flux de réaction et aboutit à un meilleur rendement global du procédé.

Traitement du flux de réaction

Selon l'étape b) du présent procédé, le flux de produit issu de l'étape a) est traité pour récupérer un courant **A** comprenant du trifluoroéthylène (HFO-1123), chlorotrifluoroéthylène (HCFO-1113) et au moins un composé additionnel sélectionné parmi le groupe consistant en 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a), 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a), 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a) et éthane. Ledit courant **A** peut donc comprendre un, deux, trois ou les quatre composés additionnels mentionnés ci-dessus.

Selon un mode de réalisation préféré, la teneur massique totale en ledit au moins un composé additionnel dans ledit courant **A** est inférieure à 0,5%, avantageusement inférieure à 0,4%, de préférence inférieure à 0,3%, plus préférentiellement inférieure à 0,2% sur base du poids total dudit courant **A**. Ainsi, l'ensemble des composés additionnels présents dans ledit courant **A** représente une teneur massique inférieure à 0,5%, avantageusement inférieure à 0,4%, de préférence inférieure à 0,3%, plus préférentiellement inférieure à 0,2% sur base du poids total dudit courant **A**.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit courant **A** comprend 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a) dans une teneur massique inférieure à 0,05%, avantageusement inférieure à 0,025%, de préférence inférieure à 0,01%, sur base du poids total dudit courant **A**.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit courant **A** comprend de l'éthane dans une teneur massique inférieure à 0,1%, de préférence inférieure à 0,05%, en particulier inférieure à 0,025% sur base du poids total dudit courant **A**.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit courant **A** comprend 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a) dans une teneur massique inférieure à 0,2%, avantageusement inférieure à 0,15%, de préférence inférieure à 0,1%, en particulier inférieure à 0,08%, plus particulièrement inférieure à 0,075% sur base du poids total dudit courant **A**.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit courant **A** comprend 1,1,1-trifluoroéthane dans une teneur massique inférieure à 0,2%, avantageusement inférieure à 0,15%, de préférence inférieure à 0,1% sur base du poids total dudit courant **A**.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit courant **A** comprend du 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a) et du 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a), chacun dans une teneur massique inférieure à 0,2%, de préférence inférieure à 0,1% sur base du poids total dudit courant **A**.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit courant **A** comprend du 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a) et du 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a), chacun dans une teneur massique inférieure à 0,2%, de préférence inférieure à 0,1% sur base du poids total dudit courant **A** ; et ledit courant **A** comprend de l'éthane dans une teneur massique inférieure à 0,1%, de préférence inférieure à 0,05% sur base du poids total dudit courant **A**.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit courant **A** comprend du 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a) et du 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a), chacun dans une teneur massique inférieure à 0,2%, de préférence inférieure à 0,1% sur base du poids total dudit courant **A** ; et ledit courant **A** comprend du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a) dans une teneur massique inférieure à 0,05%, avantageusement inférieure à 0,025%, de préférence inférieure à 0,01%, sur base du poids total dudit courant **A**.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit courant **A** comprend du 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a) et du 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a), chacun dans une teneur massique inférieure à 0,2%, de préférence inférieure à 0,1% sur base du poids total dudit courant **A** ; et ledit courant **A** comprend du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a) dans une teneur massique inférieure à 0,05%, avantageusement inférieure à 0,025%, de préférence inférieure à 0,01%, sur base du poids total dudit courant **A** ; et ledit courant **A** comprend de l'éthane dans une teneur massique inférieure à 0,1%, de préférence inférieure à 0,05% sur base du poids total dudit courant **A**.

Selon un mode de réalisation préféré, dans ledit courant **A**, la teneur massique en trifluoroéthylène est supérieure à 10%, avantageusement supérieure à 15%, de préférence supérieure à 20%, en particulier supérieure à 25%, plus particulièrement supérieure à 30% sur base du poids total dudit courant **A**.

Selon un mode de réalisation préféré, dans ledit courant **A**, la teneur massique en chlorotrifluoroéthylène est inférieure à 70%, avantageusement inférieure à 65%, de préférence inférieure à 60%, en particulier inférieure à 55% sur base du poids total dudit courant **A**. De préférence, dans ledit courant **A**, la teneur massique en chlorotrifluoroéthylène est supérieure à 1%, de préférence supérieure à 5% sur base du poids total dudit courant **A**.

Ainsi, ledit courant **A** peut comprendre du trifluoroéthylène (HFO-1123), chlorotrifluoroéthylène (HCFO-1113), 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a), 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a), 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a) et éthane dans l'une quelconque des teneurs massiques exprimées ci-dessus.

Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, ledit courant **A** comprend :

- du trifluoroéthylène dans une teneur massique supérieure à 10%, avantageusement supérieure à 15%, de préférence supérieure à 20%, en particulier supérieure à 25%, plus particulièrement supérieure à 30% sur base du poids total dudit courant **A** ;
- du chlorotrifluoroéthylène dans une teneur massique inférieure à 70%, avantageusement inférieure à 65%, de préférence inférieure à 60%, en particulier inférieure à 55% sur base du poids total dudit courant **A**, et optionnellement supérieure à 1%, de préférence supérieure à 5% sur base du poids total dudit courant **A** ;
- du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a) dans une teneur massique inférieure à 0,05%, avantageusement inférieure à 0,025%, de préférence inférieure à 0,01% sur base du poids total dudit courant **A**;
- de l'éthane dans une teneur massique inférieure à 0,1%, de préférence inférieure à 0,05% sur base du poids total dudit courant **A** ;
- du 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a) dans une teneur massique inférieure à 0,2%, avantageusement inférieure à 0,15%, de préférence inférieure à 0,1%, en particulier inférieure à 0,08% sur base du poids total dudit courant **A** ; et
- du 1,1,1-trifluoroéthane dans une teneur massique inférieure à 0,2%, avantageusement inférieure à 0,15%, de préférence inférieure à 0,1% sur base du poids total dudit courant **A** ;

et la teneur massique totale en 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, éthane, 1,1-difluoroéthylène et 1,1,1-trifluoroéthane dans ledit courant **A** est inférieure à 0,5%, avantageusement inférieure à 0,4%, de préférence inférieure à 0,3%, plus préférentiellement inférieure à 0,2% sur base du poids total dudit courant **A**.

Lorsque l'un desdits composés additionnels sélectionnés parmi le groupe consistant en 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a), 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a), 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a) et éthane est présent dans ledit courant **A**, celui-ci (ou ceux-ci) est (sont) présent(s) dans une teneur massique supérieure à 0,01 ppm, de préférence supérieure à 0,1 ppm sur base du poids total dudit courant **A**.

Selon un mode de réalisation particulier, l'étape de traitement b) du présent procédé peut comprendre les étapes de :

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) ;

iii) Traitement du mélange gazeux séché à l'étape ii) pour éliminer l'hydrogène et optionnellement des gaz inertes et former ledit courant **A**.

De préférence, ledit courant **A** est gazeux.

Le paragraphe ci-dessous détaille les étapes i) à iii).

Le flux de produit 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 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 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 et à une température inférieure à la température ambiante, de préférence inférieure à 10°C et de manière encore plus préférée à une température de -25°C, pour l'absorption. Dans un mode de réalisation, l'absorption des organiques est réalisée dans une colonne à contre-courant avec de l'éthanol refroidi à -25°C. Le débit d'éthanol est réglé en fonction du débit d'organiques à absorber. L'hydrogène et les gaz inertes, insolubles dans l'éthanol à cette température, sont éliminés en tête de colonne d'absorption. Les organiques sont ensuite récupérés sous forme

dudit courant **A**, par chauffage de l'éthanol à son point d'ébullition (désorption), pour être ensuite distillés.

Les étapes a) et b) du présent procédé permettent ainsi de limiter la teneur du ou des composé(s) additionnel(s) dans le courant **A**, ce qui facilite la mise en œuvre de l'étape c) décrites ci-dessous (notamment par la mise en œuvre de cette étape à faible pression).

Selon l'étape c), ledit courant **A** ainsi obtenu est distillé pour former et récupérer un courant **B** comprenant du trifluoroéthylène et un ou plusieurs composé(s) additionnel(s) sélectionné(s) parmi le groupe consistant en 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a), 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a), 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a) et éthane. Ledit courant **B** peut comprendre un, deux, trois ou les quatre composés additionnels mentionnés ci-dessus.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape c) de distillation dudit courant **A** 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 c) de distillation dudit courant **A** est mise en œuvre dans une colonne de distillation comprend un garnissage structuré. Il a été observé qu'un garnissage structuré permettait d'obtenir une étape c) de distillation plus efficace. Ledit garnissage structuré peut être fait d'un matériau métallique.

Ledit courant **B** est de préférence récupéré en tête de la colonne de distillation. Avant d'être récupéré, le courant **B** peut éventuellement être condensé partiellement en tête de la colonne de distillation. Lorsque la condensation partielle est mise en œuvre, le flux **B** est porté à une température de -50°C à -70°C. La température est ajustée en fonction de la pression appliquée à l'étape c). La condensation partielle permet d'améliorer l'efficacité de la distillation en limitant la teneur en composés additionnels dans le courant **B**.

La distillation dudit courant **A** aboutit également à la formation d'un courant **C** comprenant du chlorotrifluoroéthylène, récupéré de préférence en pied de la colonne de distillation. Ledit courant **C** peut être recyclé à l'étape a) après un traitement de purification éventuel.

Ledit courant **B** peut comprendre au moins 95% de trifluoroéthylène, avantageusement au moins 96%, de préférence au moins 97%, en particulier au moins 98%, plus particulièrement au moins 99% en poids sur base du poids total dudit courant **B**.

De préférence, ledit courant **B** comprend également moins de 0,2% en poids d'un ou plusieurs composé(s) additionnel(s) sélectionné(s) parmi le groupe consistant en 1,1-difluoroéthylène

(HFO-1132a), 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a), 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a) et éthane sur base du poids total dudit courant **B**.

Ainsi, ledit courant **B** peut comprendre au moins 95% en poids de trifluoroéthylène ; et moins de 0,2% en poids d'un ou plusieurs composé(s) additionnel(s) sélectionné(s) parmi le groupe consistant en 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a), 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a), 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a) et éthane sur base du poids total dudit courant **B**.

Avantageusement, ledit courant **B** peut comprendre au moins 96% en poids de trifluoroéthylène ; et moins de 0,2% en poids d'un ou plusieurs composé(s) additionnel(s) sélectionné(s) parmi le groupe consistant en 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a), 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a), 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a) et éthane sur base du poids total dudit courant **B**.

De préférence, ledit courant **B** peut comprendre au moins 97% en poids de trifluoroéthylène ; et moins de 0,2% en poids d'un ou plusieurs composé(s) additionnel(s) sélectionné(s) parmi le groupe consistant en 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a), 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a), 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a) et éthane sur base du poids total dudit courant **B**.

Plus préférentiellement, ledit courant **B** peut comprendre au moins 98% en poids de trifluoroéthylène ; et moins de 0,2% en poids d'un ou plusieurs composé(s) additionnel(s) sélectionné(s) parmi le groupe consistant en 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a), 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a), 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a) et éthane sur base du poids total dudit courant **B**.

En particulier, ledit courant **B** peut comprendre au moins 99% en poids de trifluoroéthylène ; et moins de 0,2% en poids d'un ou plusieurs composé(s) additionnel(s) sélectionné(s) parmi le groupe consistant en 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a), 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a), 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a) et éthane sur base du poids total dudit courant **B**.

De préférence, ledit courant **B** comprend de l'éthane dans une teneur massique inférieure à 500 ppm, plus préférentiellement inférieure à 200 ppm, en particulier inférieure à 100 ppm, plus particulièrement inférieure à 50 ppm, de manière privilégiée inférieure à 10 ppm sur base du poids total dudit courant **B**.

De préférence, ledit courant **B** comprend 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans une teneur massique inférieure à 500 ppm, plus préférentiellement inférieure à 200 ppm, en particulier inférieure à 100 ppm, plus particulièrement inférieure à 50 ppm, de manière privilégiée inférieure à 10 ppm sur base du poids total dudit courant **B**. Ledit courant **B** peut également être dépourvu de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane.

De préférence, ledit courant **B** comprend 1,1,1-trifluoroéthane dans une teneur massique inférieure à 1000 ppm, plus préférentiellement inférieure à 750 ppm, en particulier inférieur à 500 ppm, plus particulièrement inférieure à 250 ppm sur base du poids total dudit courant **B**.

De préférence, ledit courant **B** comprend 1,1-difluoroéthylène dans une teneur massique inférieure à 2000 ppm, plus préférentiellement inférieure à 1500 ppm, en particulier inférieure à 1000 ppm sur base du poids total dudit courant **B**.

Lorsque l'un desdits composés additionnels sélectionnés parmi le groupe consistant en 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a), 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a), 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a) et éthane est présent dans ledit courant **B**, celui-ci (ou ceux-ci) est (sont) présent(s) dans une teneur massique supérieure à 0,01 ppm, de préférence supérieure à 0,1 ppm sur base du poids total dudit courant **B**.

Composition

Selon un second aspect, la présente invention fournit des compositions de trifluoroéthylène de haute pureté.

Ladite composition comprend au moins 99% en poids de trifluoroéthylène et de 0,1 à 1000 ppm, avantageusement de 0,1 à 500 ppm, de préférence de 0,1 à 200 ppm, plus préférentiellement de 0,1 à 100 ppm, en particulier de 0,1 à 50 ppm, plus particulièrement de 0,1 à 10 ppm d'éthane sur base du poids total de la composition.

Ladite composition peut également comprendre au moins 99% en poids de trifluoroéthylène et de 0,1 à 1000 ppm, avantageusement de 0,1 à 500 ppm, de préférence de 0,1 à 200 ppm, plus préférentiellement de 0,1 à 100 ppm, en particulier de 0,1 à 50 ppm, plus particulièrement de 0,1 à 10 ppm de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a) sur base du poids total de la composition.

Ladite composition peut également comprendre au moins 99% en poids de trifluoroéthylène et :

- de 0,1 à 1000 ppm, avantageusement de 0,1 à 500 ppm, de préférence de 0,1 à 200 ppm, plus préférentiellement de 0,1 à 100 ppm, en particulier de 0,1 à 50 ppm, plus particulièrement de 0,1 à 10 ppm d'éthane ; et
- de 0,1 à 1000 ppm, avantageusement de 0,1 à 500 ppm, de préférence de 0,1 à 200 ppm, plus préférentiellement de 0,1 à 100 ppm, en particulier de 0,1 à 50 ppm, plus particulièrement de 0,1 à 10 ppm de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a) sur base du poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation préféré, l'une quelconque des compositions ci-dessus comprend également de 0,1 à 1000 ppm, de préférence de 0,1 à 750 ppm, en particulier de 0,1 à 500 ppm,

plus préférentiellement de 0,1 à 250 ppm de 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a) sur base du poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation préféré, l'une quelconque des compositions ci-dessus comprend également de 0,1 à 2000 ppm, de préférence de 0,1 à 1500 ppm, en particulier de 0,1 à 1000 ppm de 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a) sur base du poids total de la composition.

Ladite composition peut comprendre au moins 99% en poids de trifluoroéthylène et

- de 0,1 à 1000 ppm, avantageusement de 0,1 à 500 ppm, de préférence de 0,1 à 200 ppm, plus préférentiellement de 0,1 à 100 ppm, en particulier de 0,1 à 50 ppm, plus particulièrement de 0,1 à 10 ppm d'éthane,
- de 0,1 à 1000 ppm, de préférence de 0,1 à 750 ppm, en particulier de 0,1 à 500 ppm, plus préférentiellement de 0,1 à 250 ppm de 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a) ; sur base du poids total de la composition.

Ladite composition peut comprendre au moins 99% en poids de trifluoroéthylène et

- de 0,1 à 1000 ppm, avantageusement de 0,1 à 500 ppm, de préférence de 0,1 à 200 ppm, plus préférentiellement de 0,1 à 100 ppm, en particulier de 0,1 à 50 ppm, plus particulièrement de 0,1 à 10 ppm de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a),
- de 0,1 à 1000 ppm, de préférence de 0,1 à 750 ppm, en particulier de 0,1 à 500 ppm, plus préférentiellement de 0,1 à 250 ppm de 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a) ; sur base du poids total de la composition.

Ladite composition peut comprendre au moins 99% en poids de trifluoroéthylène et

- de 0,1 à 1000 ppm, avantageusement de 0,1 à 500 ppm, de préférence de 0,1 à 200 ppm, plus préférentiellement de 0,1 à 100 ppm, en particulier de 0,1 à 50 ppm, plus particulièrement de 0,1 à 10 ppm d'éthane,
- de 0,1 à 2000 ppm, de préférence de 0,1 à 1500 ppm, en particulier de 0,1 à 1000 ppm de 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a) ; sur base du poids total de la composition.

Ladite composition peut comprendre au moins 99% en poids de trifluoroéthylène et

- de 0,1 à 1000 ppm, avantageusement de 0,1 à 500 ppm, de préférence de 0,1 à 200 ppm, plus préférentiellement de 0,1 à 100 ppm, en particulier de 0,1 à 50 ppm, plus particulièrement de 0,1 à 10 ppm de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a),
- de 0,1 à 2000 ppm, de préférence de 0,1 à 1500 ppm, en particulier de 0,1 à 1000 ppm de 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a) ; sur base du poids total de la composition.

Ainsi, selon un mode de réalisation préféré, ladite composition comprend au moins 99% en poids de trifluoroéthylène et

- de 0,1 à 1000 ppm, avantageusement de 0,1 à 500 ppm, de préférence de 0,1 à 200 ppm, plus préférentiellement de 0,1 à 100 ppm, en particulier de 0,1 à 50 ppm, plus particulièrement de 0,1 à 10 ppm d'éthane,
- de 0,1 à 1000 ppm, avantageusement de 0,1 à 500 ppm, de préférence de 0,1 à 200 ppm, plus préférentiellement de 0,1 à 100 ppm, en particulier de 0,1 à 50 ppm, plus particulièrement de 0,1 à 10 ppm de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a),
- de 0,1 à 1000 ppm, de préférence de 0,1 à 750 ppm, en particulier de 0,1 à 500 ppm, plus préférentiellement de 0,1 à 250 ppm de 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a) ; sur base du poids total de la composition.

Ainsi, selon un autre mode de réalisation préféré, ladite composition comprend au moins 99% en poids de trifluoroéthylène et

- de 0,1 à 1000 ppm, avantageusement de 0,1 à 500 ppm, de préférence de 0,1 à 200 ppm, plus préférentiellement de 0,1 à 100 ppm, en particulier de 0,1 à 50 ppm, plus particulièrement de 0,1 à 10 ppm d'éthane,
- de 0,1 à 1000 ppm, avantageusement de 0,1 à 500 ppm, de préférence de 0,1 à 200 ppm, plus préférentiellement de 0,1 à 100 ppm, en particulier de 0,1 à 50 ppm, plus particulièrement de 0,1 à 10 ppm de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a),
- de 0,1 à 2000 ppm, de préférence de 0,1 à 1500 ppm, en particulier de 0,1 à 1000 ppm de 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a) ; sur base du poids total de la composition.

Selon un autre mode de réalisation particulier, ladite composition comprend au moins 99% en poids de trifluoroéthylène et

- de 0,1 à 1000 ppm, avantageusement de 0,1 à 500 ppm, de préférence de 0,1 à 200 ppm, plus préférentiellement de 0,1 à 100 ppm, en particulier de 0,1 à 50 ppm, plus particulièrement de 0,1 à 10 ppm d'éthane,
- de 0,1 à 1000 ppm, avantageusement de 0,1 à 500 ppm, de préférence de 0,1 à 200 ppm, plus préférentiellement de 0,1 à 100 ppm, en particulier de 0,1 à 50 ppm, plus particulièrement de 0,1 à 10 ppm de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a),
- de 0,1 à 1000 ppm, de préférence de 0,1 à 750 ppm, en particulier de 0,1 à 500 ppm, plus préférentiellement de 0,1 à 250 ppm de 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a) ;
- de 0,1 à 2000 ppm, de préférence de 0,1 à 1500 ppm, en particulier de 0,1 à 1000 ppm de 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a) ; sur base du poids total de la composition.

Lesdites compositions ci-dessus peuvent être obtenues par le procédé selon la présente invention.

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 cm^3 de catalyseur (0,2% de 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). On a chauffé alors le lit catalytique jusqu'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 pour être ensuite installer sur un banc de test d'hydrogénolyse. On a alimenté le réacteur avec 1 mol/h de CTFE et 1 mol/h d'hydrogène sous forme anhydre. Il est également possible d'alimenter les réacteurs avec un gaz inerte (ici de l'azote). La température du lit catalytique était entre 100°C et 130°C. Le temps de contact, calculé comme étant le rapport entre le volume en litre de catalyseur et la somme des débits des réactifs en normaux litres par secondes, était de l'ordre de 22 secondes.

Les gaz issus de la réaction sont introduits dans une colonne d'abattage des hydracides constituée d'un tube en polymère fluoré de 355 mm de long et de 40 mm de diamètre et garni d'anneaux en polymère fluoré de 4 mm de diamètre et de 5 mm de long. La colonne d'abattage est alimentée en continu par de l'eau à un débit de 10l/h. L'eau chargée en hydracide est éliminée en continu en pied de la colonne d'abattage. Les produits de la réaction ainsi débarrassés des hydracides, sont ensuite dirigés vers une section de séchage constituée de deux tubes métalliques en inox d'une longueur de 800 mm et de 50 mm de diamètre, montés en série, et remplis de tamis moléculaire du type siliporite 3A. Les gaz ainsi séchés sont ensuite dirigés vers une colonne d'absorption constituée d'un tube métallique en inox de 700 mm de long et de 40 mm de diamètre, équipé d'une double enveloppe et garnie d'anneaux en verre de 4,3 mm de diamètre et de 4,5 mm de long. La colonne d'absorption est alimentée en tête par de l'éthanol via une pompe dont le débit est de 8 litres/heure. La double enveloppe de la colonne d'absorption est alimentée par un fluide caloporteur à -25°C. L'hydrogène et les inertes sortent en tête de la colonne d'absorption alors que les produits de la réaction, dissouts dans l'éthanol, sortent en pied de la colonne et sont dirigés vers la une section de désorption constituée d'une colonne en verre d'une longueur de 250 mm et de 18 mm de diamètre, garnie d'anneaux de verre de 4,3mm de diamètre et de 4,5 mm de long et d'un ballon en verre de 1 litre ou l'éthanol est porté à l'ébullition grâce à un chauffe ballon. Les produits organiques issus de la réaction sont évaporés et quittent la section de désorption par la tête de colonne alors que l'éthanol

débarrassé des organiques est repris par la pompe pour être alimenté en tête de colonne d'absorption.

Le mélange de produits organiques issus de la section de désorption est ensuite dirigé vers une colonne de distillation comprenant un garnissage structuré Sulzer EX ou Sulzer DX. La section de rectification équivaut à 12 à 13 étages théoriques et la section d'épuisement équivaut à 1 étage théorique. Le courant **A** entrant dans la colonne de distillation comprend entre 35 et 40% de trifluoroéthylène, de 45% à 55% de chlorotrifluoroéthylène, de 0,01 à 0,02% d'éthane, de 0,05 à 0,1% de 1,1-difluoroéthylène, de 0,05 à 0,1 % de 1,1,1-trifluoroéthane et de 0,005 à 0,01% de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane. Cette étape de distillation est mise en œuvre à une pression comprise entre 0,8 et 1,2 bara. Le courant **B** est récupéré en tête de la colonne de distillation. Le courant **B** comprend 99,5% de trifluoroéthylène, 0,1% de 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a), 0,02% de 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a) et 0,0002% d'éthane et moins de 1 ppm de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a).

Revendications

1. Procédé de production du trifluoroéthylène dans un réacteur muni d'un lit catalytique fixe comprenant un catalyseur, ledit procédé comprenant les étapes de :
   a) réaction du chlorotrifluoroéthylène avec de l'hydrogène en présence du catalyseur et en phase gazeuse pour produire un flux de produit comprenant du trifluoroéthylène ;
   b) traitement du flux de produit obtenu à l'étape a) pour récupérer un courant **A** comprenant du trifluoroéthylène (HFO-1123), chlorotrifluoroéthylène (HCFO-1113) et au moins un composé additionnel sélectionné parmi le groupe consistant en 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a), 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a), 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a) et éthane ; la teneur massique totale en ledit au moins un composé additionnel dans ledit courant **A** étant inférieure à 0,5% ;
   c) distillation dudit courant **A** pour récupérer un courant **B** comprenant au moins 95% en poids de trifluoroéthylène et moins de 0,2% en poids d'un ou plusieurs composé(s) additionnel(s) sélectionné(s) parmi le groupe consistant en 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a), 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a), 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a) et éthane sur base du poids total dudit courant **B**.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape c) de distillation dudit courant **A** est mise en œuvre à une pression inférieure à 3 bara.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape c) de distillation dudit courant **A** est mise en œuvre dans une colonne de distillation comprend un garnissage structuré.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit courant **A** comprend du 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a) et du 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a), chacun dans une teneur massique inférieure à 0,1% sur base du poids total dudit courant **A**.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit courant **A** comprend 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a) dans une teneur massique inférieure à 0,01% sur base du poids total dudit courant **A**.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit courant **A** comprend de l'éthane dans une teneur massique inférieure à 0,05% sur base du poids total dudit courant **A**.

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

9. Composition comprenant au moins 99% en poids de trifluoroéthylène et
- de 0,1 à 1000 ppm d'éthane, ou
- de 0,1 à 1000 ppm de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a) ; ou
- de 0,1 à 1000 ppm d'éthane et de 0,1 à 1000 ppm de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a) sur base du poids total de la composition.

10. Composition selon la revendication précédente caractérisé en ce qu'elle comprend également de 0,1 à 1000 ppm de 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a) sur base du poids total de la composition.

11. Composition selon la revendication 9 ou 10 caractérisé en ce qu'elle comprend également de 0,1 à 2000 ppm de 1,1-difluoroéthylène (HFO-1132a) sur base du poids total de la composition.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR2022/051780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 17/23(2006.01)i; ***C07C 17/383***(2006.01)i; ***C07C 21/18***(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, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2987358 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 30 August 2013 (2013-08-30) cited in the application claims 1,5,6,7; examples 1-2	1-11
X	US 2016002518 A1 (TANIGUCHI TOMOAKI [JP] ET AL) 07 January 2016 (2016-01-07) cited in the application claims 1, 10; examples 1-2; table 8	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 January 2023	**02 February 2023**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**Lacombe, Céline** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/FR2022/051780

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
FR 2987358 A1	30 August 2013	CN 104125940 A	29 October 2014
		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 2016002518 A1	07 January 2016	BR 112015025238 A2	18 July 2017
		CN 105164227 A	16 December 2015
		CN 115160988 A	11 October 2022
		EP 2993213 A1	09 March 2016
		JP 6379391 B2	29 August 2018
		JP WO2014178352 A1	23 February 2017
		RU 2015151178 A	05 June 2017
		US 2016002518 A1	07 January 2016
		WO 2014178352 A1	06 November 2014

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2022/051780

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C07C17/23 C07C17/383 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, CHEM ABS Data, WPI 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	FR 2 987 358 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 30 août 2013 (2013-08-30) cité dans la demande revendications 1,5,6,7; exemples 1-2 -----	1-11
X	US 2016/002518 A1 (TANIGUCHI TOMOAKI [JP] ET AL) 7 janvier 2016 (2016-01-07) cité dans la demande revendications 1, 10; exemples 1-2; tableau 8 -----	1-11

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
20 janvier 2023	02/02/2023

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Lacombe, Céline

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2022/051780

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2987358 A1	30-08-2013	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 2016002518 A1	07-01-2016	BR 112015025238 A2	18-07-2017
		CN 105164227 A	16-12-2015
		CN 115160988 A	11-10-2022
		EP 2993213 A1	09-03-2016
		JP 6379391 B2	29-08-2018
		JP WO2014178352 A1	23-02-2017
		RU 2015151178 A	05-06-2017
		US 2016002518 A1	07-01-2016
		WO 2014178352 A1	06-11-2014