

(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
8 septembre 2017 (08.09.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/149255 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 17/383 (2006.01) C07C 21/22 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2017/050475

(22) Date de dépôt international :
3 mars 2017 (03.03.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1651833 4 mars 2016 (04.03.2016) FR

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

(72) Inventeurs : BABA-AHMED, Abdelatif; 5 allée de Miramas, 69190 Saint-Fons (FR). COLLIER, Bertrand; 32 rue Frère Benoît, 69230 Saint-Genis-Laval (FR). DEURBERT, Dominique; 284F Chemin du Montellier, 69390 Charly (FR). WENDLINGER, Laurent; 18 Hameau des Pierres Blanches, 69510 Soucieu En Jarrest (FR).

(74) Mandataire : LECA, François; 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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), eurasién (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, 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))

(54) Title : AZEOTROPIC OR QUASI-AZEOTROPIC COMPOSITION COMPRISING TRIFLUOROPROPYNE

(54) Titre : COMPOSITION AZEOTROPIQUE OU QUASI-AZEOTROPIQUE COMPRENANT DE LA TRIFLUOROPROPYNE.

(57) Abstract : The invention relates to an azeotropic or quasi-azeotropic composition comprising hydrochloric acid and trifluoropropene. The invention also relates to a method for separating 2,3,3,3-tetrafluoropropene and trifluoropropene from a composition A containing 2,3,3,3-tetrafluoropropene and trifluoropropene, said method comprising the steps of bringing said composition A into contact with an inorganic compound in order to form a composition B; and distilling composition B in order to from a first flow B1 containing trifluoropropene and the inorganic compound, and a second flow B2 containing 2,3,3,3-tetrafluoropropene.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition azéotrope ou quasi-azéotrope comprenant de l'acide chlorhydrique et de la trifluoropropène. La présente invention concerne également une méthode de séparation du 2,3,3,3-tétrafluoropropène et de la trifluoropropène à partir d'une composition A comprenant du 2,3,3,3-tétrafluoropropène et de la trifluoropropène, ledit procédé comprenant les étapes demise en contact de ladite composition A avec un composé inorganique pour former une composition B; et la distillation de la composition B pour former un premier flux B1 comprenant de la trifluoropropène et le composé inorganique; et un second flux B2 comprenant du 2,3,3,3-tétrafluoropropène.



WO 2017/149255 A1

Composition azéotropique ou quasi-azéotropique comprenant de la trifluoropropyne**Domaine technique de l'invention**

La présente invention concerne une composition azéotropique comprenant de la trifluoropropyne. La présente invention concerne également un procédé de purification d'une composition comprenant de la trifluoropropyne et du 2,3,3,3-tetrafluoropropene.

Arrière-plan technologique de l'invention

Les composés fluorés tels que les hydrofluorooléfines sont produits via des réactions de fluoration ou de dehydrofluoration d'hydrofluorocarbures, d'hydrochlorocarbures ou d'hydrochlorofluorocarbures. Ces réactions sont généralement mises en œuvre en présence d'acide fluorhydrique (HF) comme agent de fluoration. Par exemple, WO2013/088195 décrit la préparation de 2,3,3,3-tetrafluoropropene.

Au cours de ces réactions, de l'acide chlorhydrique est produit. Ce dernier peut être séparé des autres produits de la réaction par l'intermédiaire d'une colonne de distillation pour in fine récupérer l'acide chlorhydrique sans impuretés fluorées. En effet, l'acide chlorhydrique récupéré sous forme gazeuse est ensuite absorbé dans l'eau pour produire des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique qui doivent avoir une faible teneur en produits fluorés.

Outre l'acide chlorhydrique, des impuretés organiques légères peuvent également se former au cours des réactions de fluoration. Notamment, lors de la production du 2,3,3,3-tetrafluoropropene (1234yf) les impuretés organiques légères sont par exemple la trifluoropropyne, le trifluorométhane, le pentafluoroéthane, le chloropentafluoroéthane ou le 1,1,1-trifluoroéthane. Ces impuretés organiques légères sont extraites du produit désiré lors de sa purification par l'intermédiaire d'une colonne de distillation dédiée à cet effet. La suppression de ces impuretés organiques légères est généralement accompagnée par une perte du produit désiré dont le point d'ébullition est souvent proche de celui des impuretés organiques légères. Ceci peut donc réduire le rendement global du procédé. Typiquement, la perte du produit désiré dû à la distillation intermédiaire des impuretés organiques légères est de l'ordre de 5%.

Il existe donc toujours un besoin pour mettre en œuvre un procédé de fluoration permettant de minimiser les pertes en produit désiré au cours de son processus de purification.

Résumé de l'invention

Selon un premier aspect de la présente invention, une composition azéotropique ou quasi-azéotropique comprenant de l'acide chlorhydrique et de la trifluoropropyne est fournie.

Selon un mode de réalisation particulier, ladite composition azéotropique ou quasi-azéotropique comprend de 85% en poids à 99,999% en poids d'acide chlorhydrique et de 0,001%
5 en poids à 15% en poids de trifluoropropyne sur base du poids total de la composition ;
avantageusement ladite composition a un point d'ébullition de - 60°C à 0°C ; de préférence à une pression comprise entre 3 et 26 bara.

Selon un mode de réalisation préféré, ladite composition comprend également du pentafluoroéthane, du chloropentafluoroéthane ou de l'hexafluoroéthane.

10 Le demandeur a établi que la mise en œuvre des compositions azéotropiques ou quasi-azéotropiques ci-dessus facilite la purification du 2,3,3,3-tetrafluoropropène, en particulier favorise la séparation entre le 2,3,3,3-tetrafluoropropène et la trifluoropropyne qui ont des points d'ébullition relativement proches.

Selon un second aspect, l'invention fournit un procédé de séparation du 2,3,3,3-tetrafluoropropène et de la trifluoropropyne à partir d'une composition **A** comprenant du
15 2,3,3,3-tetrafluoropropène et de la trifluoropropyne, ledit procédé comprenant les étapes de :

- i) mise en contact de ladite composition **A** avec un composé inorganique pour former une composition **B**,
- ii) distillation de la composition **B** pour former un premier flux **B1** comprenant de
20 la trifluoropropyne et le composé inorganique ; et un second flux **B2** comprenant du 2,3,3,3-tetrafluoropropène.

Selon un mode de réalisation préféré, la trifluoropropyne et le composé inorganique forme une composition azéotropique ou quasi-azéotropique.

Selon un mode de réalisation préféré, le composé inorganique est l'acide chlorhydrique.

25 Selon un mode de réalisation préféré, la quantité de trifluoropropyne dans ledit second flux **B2** est inférieure à la quantité initiale de trifluoropropyne dans la composition **B** ;
avantageusement la quantité en trifluoropropyne dans le second flux **B2** peut être inférieure à 10% de la quantité initiale de trifluoropropyne contenue dans la composition **B** ; de préférence ledit second flux **B2** comprend moins de 1000 ppm de trifluoropropyne, de manière plus
30 préférentielle ledit second flux **B2** comprend moins de 500 ppm de trifluoropropyne, en particulier ledit second flux **B2** comprend moins de 100 ppm, plus particulièrement ledit second flux **B2** comprend moins de 50 ppm ; de manière privilégiée ledit second flux **B2** est dépourvu de trifluoropropyne.

Selon un troisième aspect, l'invention fournit un procédé de production de 2,3,3,3-tetrafluoropropène comprenant les étapes de :

- 5 A) fluoration en présence d'un catalyseur d'un composé de formule (I) $CX(Y)_2-CX(Y)_m-CH_mXY$ dans laquelle X et Y représentent indépendamment un atome d'hydrogène, de fluor ou de chlore et $m = 0$ ou 1 ; et/ou fluoration catalytique en présence d'un catalyseur d'un composé de formule $(CX_nY_{3-n})CH_pX_{1-p}CH_mX_{2-m}$ (II) dans lequel X est indépendamment les uns des autres Cl, F, I ou Br ; Y est indépendamment les uns des autres H, Cl, F, I ou Br ; n est 1, 2 ou 3 ; et m est 0, 1 ou 2 ; et p est 0 ou 1 ;
- 10 B) récupération d'un flux **C** comprenant du 2,3,3,3-tetrafluoropropène, de l'acide chlorhydrique et de la trifluoropropyne ;
- C) distillation du flux **C** récupéré à l'étape B) pour former un premier flux **D** comprenant de l'acide chlorhydrique et de la trifluoropropyne ; et un second flux **E** comprenant du 2,3,3,3-tetrafluoropropène.

15 Selon un mode de réalisation préféré, le premier flux **D** comprenant de l'acide chlorhydrique et de la trifluoropropyne est récupéré en tête de colonne de distillation.

Selon un mode de réalisation préféré, la quantité de trifluoropropyne dans ledit second flux **E** est inférieure à la quantité initiale de trifluoropropyne dans le flux **C** ; avantageusement la quantité en trifluoropropyne dans le second flux **E** peut être inférieure à 10% de la quantité initiale de trifluoropropyne contenue dans le flux **C** ; de préférence ledit second flux **E** comprend

20 moins de 1000 ppm de trifluoropropyne, de manière plus préférentielle ledit second flux **E** comprend moins de 500 ppm de trifluoropropyne, en particulier ledit second flux **E** comprend moins de 100 ppm, plus particulièrement ledit second flux **E** comprend moins de 50 ppm ; de manière privilégiée ledit second flux **E** est dépourvu de trifluoropropyne..

Selon un mode de réalisation préféré, le premier flux **D** comprend une composition

25 azéotropique ou quasi-azéotropique comprenant de 85% en poids à 99,999% en poids d'acide chlorhydrique et de 0,001% en poids à 15% en poids de trifluoropropyne sur base du poids total de la composition; avantageusement ladite composition a un point d'ébullition de $-60^{\circ}C$ à $0^{\circ}C$ de préférence à une pression comprise entre 3 et 26 bara.

Selon un mode de réalisation préféré, le flux **C** récupéré à l'étape B) et le premier flux **D**

30 comprennent également du pentafluoroéthane (F125), du chloropentafluoroéthane (F115) ou de l'hexafluoroéthane (F116).

De préférence, le flux **C** récupéré à l'étape B) et le premier flux **D** comprennent également du difluorométhane (32), du 1,1,1-trifluoroéthane (143a) et/ou de l'acide fluorhydrique.

Selon un mode de réalisation préféré, le flux **C** et le second flux **E** comprennent également du 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, du 1,3,3,3-tetrafluoropropène et des impuretés ayant un point d'ébullition inférieur au point d'ébullition du 2,3,3,3-tetrafluoropropène ; ledit second flux **E** étant distillé pour former un flux **G** comprenant du 2,3,3,3-tetrafluoropropène, du 1,1,1,2,2-pentafluoropropane et du 1,3,3,3-tetrafluoropropène ; et un flux **H** comprenant les impuretés ayant un point d'ébullition inférieur au point d'ébullition du 2,3,3,3-tetrafluoropropène.

La mise en œuvre d'une composition azéotropique ou quasi-azéotropique de trifluoropropyne et d'acide chlorhydrique permet de purifier aisément le 2,3,3,3-tetrafluoropropène de la trifluoropropyne et de l'acide chlorhydrique produit au cours de la réaction de fluoration. Les pertes de 2,3,3,3-tetrafluoropropène sont ainsi minimisées en éliminant avec l'acide chlorhydrique au moins la trifluoropropyne qui possède un point d'ébullition relativement proche de celui du 2,3,3,3-tetrafluoropropène.

Description détaillée de l'invention

L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

Selon un premier aspect, l'invention fournit une composition azéotropique ou quasi-azéotropique comprenant de l'acide chlorhydrique et de la trifluoropropyne.

Le terme « composition azéotropique » désigne un mélange liquide de deux ou plusieurs composés se comportant comme une substance unique, et qui bout à température fixe en gardant une composition en phase liquide identique à celle de la phase gaz. Le terme « composition quasi-azéotropique » désigne un mélange liquide de deux ou plusieurs composés ayant un point d'ébullition constant ou qui a tendance à ne pas se fractionner lorsqu'il est soumis à l'ébullition ou l'évaporation.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition comprend de 85% en poids à 99,999% en poids d'acide chlorhydrique et de 0,001% en poids à 15% en poids de trifluoropropyne sur base du poids total de la composition. Avantageusement, la composition comprend de 87% en poids à 99,999% en poids d'acide chlorhydrique et de 0,001% en poids à 13% en poids de trifluoropropyne sur base du poids total de la composition. De préférence, la

composition comprend de 88% en poids à 99,999% en poids d'acide chlorhydrique et de 0,001% en poids à 12% en poids de trifluoropropyne sur base du poids total de la composition. En particulier, la composition comprend de 90% en poids à 99,999% en poids d'acide chlorhydrique et de 0,001% en poids à 10% en poids de trifluoropropyne sur base du poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation préféré, ladite composition a un point d'ébullition de -60°C à 0°C, avantageusement ladite composition a un point d'ébullition de -55°C à 0°C, de préférence ladite composition a un point d'ébullition de -50°C à -5°C.

Selon un mode de réalisation préféré, ladite composition a un point d'ébullition de -60°C à 0°C, avantageusement ladite composition a un point d'ébullition de -55°C à 0°C, de préférence ladite composition a un point d'ébullition de -50°C à -5°C à une pression de 3 à 26 bara.

Avantageusement, ladite composition a un point d'ébullition de -60°C à 0°C, avantageusement ladite composition a un point d'ébullition de -55°C à 0°C, de préférence ladite composition a un point d'ébullition de -50°C à -5°C à une pression de 4 à 26 bara.

De préférence, ladite composition a un point d'ébullition de -60°C à 0°C, avantageusement ladite composition a un point d'ébullition de -55°C à 0°C, de préférence ladite composition a un point d'ébullition de -50°C à -5°C à une pression de 5 à 23 bara.

Selon un mode de réalisation préféré, ladite composition comprend également du pentafluoroéthane (F125) et/ou du chloropentafluoroéthane (F115) et/ou de l'hexafluoroéthane (F116). Avantageusement, la proportion totale du pentafluoroéthane (F125), du chloropentafluoroéthane (F115) ou de l'hexafluoroéthane (F116) dans ladite composition est inférieure à 2% en poids sur base du poids total de ladite composition. La proportion totale se rapporte à la somme des proportions individuelles en pentafluoroéthane (F125), en chloropentafluoroéthane (F115) et en hexafluoroéthane (F116). De préférence, la proportion totale du pentafluoroéthane (F125), chloropentafluoroéthane (F115) ou de l'hexafluoroéthane (F116) dans ladite composition est inférieure à 1% en poids sur base du poids total de ladite composition, en particulier inférieure à 0,5% en poids, plus particulièrement inférieure à 0,1% en poids sur base du poids total de ladite composition.

Selon un second aspect, la présente invention fournit un procédé de séparation du 2,3,3,3-tetrafluoropropene et de la trifluoropropyne à partir d'une composition A comprenant du 2,3,3,3-tetrafluoropropene et de la trifluoropropyne, ledit procédé comprenant les étapes de :

- i) mise en contact de ladite composition **A** avec un composé inorganique pour former une composition **B**,
- ii) purification, de préférence distillation, de la composition **B** pour former un premier flux **B1** comprenant de la trifluoropropyne et le composé inorganique ;
5 et un second flux **B2** comprenant du 2,3,3,3-tetrafluoropropene.

Le composé inorganique peut être sous forme liquide ou sous forme gazeuse. De préférence, le premier flux **B1** comprenant la trifluoropropyne et le composé inorganique forme une composition azéotropique ou quasi-azéotropique. Le premier flux **B1** peut comprendre de 85% en poids à 99,999% en poids de composé inorganique et de 0,001% en poids à 15% en poids
10 de trifluoropropyne sur base du poids total du premier flux **B1** ; avantageusement de 87% en poids à 99,999% en poids de composé inorganique et de 0,001% en poids à 13% en poids de trifluoropropyne ; de préférence de 88% en poids à 99,999% en poids de composé inorganique et de 0,001% en poids à 12% en poids de trifluoropropyne ; en particulier de 90% en poids à 99,999% en poids de composé inorganique et de 0,001% en poids à 10% en poids de
15 trifluoropropyne.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit composé inorganique est l'acide chlorhydrique. Ainsi, le premier flux **B1** peut comprendre une composition azéotropique ou quasi-azéotropique comprenant la trifluoropropyne et l'acide chlorhydrique. La formation privilégiée de la composition azéotropique ou quasi-azéotropique comprenant la
20 trifluoropropyne et l'acide chlorhydrique facilite la séparation entre la trifluoropropyne et le 2,3,3,3-tetrafluoropropene contenu dans la composition **A**. Ainsi, le premier flux **B1** peut donc comprendre, sous forme azéotropique ou quasi-azéotropique, de 85% en poids à 99,999% en poids d'acide chlorhydrique et de 0,001% en poids à 15% en poids de trifluoropropyne sur base du poids total du premier flux **B1** ; avantageusement de 87% en poids à 99,999% en poids d'acide
25 chlorhydrique et de 0,001% en poids à 13% en poids de trifluoropropyne ; de préférence, de 88% en poids à 99,999% en poids d'acide chlorhydrique et de 0,001% en poids à 12% en poids de trifluoropropyne ; en particulier, de 90% en poids à 99,999% en poids d'acide chlorhydrique et de 0,001% en poids à 10% en poids de trifluoropropyne.

Le premier flux **B1** peut avoir un point d'ébullition de -60°C à 0°C, avantageusement de
30 -55°C à 0°C, de préférence de -50°C à -5°C à une pression de 3 à 26 bara. Avantageusement, le premier flux **B1** peut avoir un point d'ébullition de -60°C à 0°C, avantageusement de -55°C à 0°C, de préférence de -50°C à -5°C à une pression de 4 à 26 bara. De préférence, le premier flux **B1** peut avoir un point d'ébullition de -60°C à 0°C, avantageusement ladite composition a un point

d'ébullition de -55°C à 0°C, de préférence ladite composition a un point d'ébullition de -50°C à -5°C à une pression de 5 à 23 bara.

Le second flux **B2** comprenant le 2,3,3,3-tetrafluoropropene peut contenir une faible quantité en trifluoropropyne. La quantité en trifluoropropyne dans le second flux **B2** est inférieure à la quantité initiale de trifluoropropyne, exprimée en mole, dans la composition **B**. La quantité en trifluoropropyne dans le second flux **B2** peut être inférieure à 50% de la quantité initiale de trifluoropropyne contenue dans la composition **B**. Avantageusement, la quantité en trifluoropropyne dans le second flux **B2** peut être inférieure à 25% de la quantité initiale de trifluoropropyne contenue dans la composition **B**. De préférence, la quantité en trifluoropropyne dans le second flux **B2** peut être inférieure à 10% de la quantité initiale de trifluoropropyne contenue dans la composition **B**. En particulier, la quantité en trifluoropropyne dans le second flux **B2** peut être inférieure à 5% de la quantité initiale de trifluoropropyne contenue dans la composition **B**. Plus particulièrement, la quantité en trifluoropropyne dans le second flux **B2** peut être inférieure à 1% de la quantité initiale de trifluoropropyne contenue dans la composition **B**.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit second flux **B2** comprend moins de 1000 ppm de trifluoropropyne ; avantageusement ledit second flux **B2** comprend moins de 500 ppm de trifluoropropyne ; de préférence ledit second flux **B2** comprend moins de 100 ppm de trifluoropropyne ; de manière plus préférentielle ledit second flux **B2** comprend moins de 50 ppm ; en particulier ledit second flux **B2** est dépourvu de trifluoropropyne. Le terme « dépourvu » tel qu'utilisé ici se réfère à une quantité de trifluoropropyne dans ledit second flux **B2** inférieure à 20 ppm, avantageusement inférieure à 10 ppm, de préférence inférieure à 1 ppm.

Selon un troisième aspect, l'invention fournit un procédé de production du 2,3,3,3-tetrafluoropropene. Ledit procédé comprend les étapes de :

- A) fluoration en présence d'un catalyseur d'un composé de formule (I) $CX(Y)_2-CX(Y)_m-CH_mXY$ dans laquelle X et Y représentent indépendamment un atome d'hydrogène, de fluor ou de chlore et $m = 0$ ou 1 ; et/ou fluoration en présence d'un catalyseur d'un composé de formule $(CX_nY_{3-n})CH_pX_{1-p}CH_mX_{2-m}$ (II) dans lequel X est indépendamment les uns des autres Cl, F, I ou Br ; Y est indépendamment les uns des autres H, Cl, F, I ou Br ; n est 1, 2 ou 3 ; et m est 0, 1 ou 2 ; et p est 0 ou 1 ;
- B) récupération d'un flux **C** comprenant du 2,3,3,3-tetrafluoropropene, de l'acide chlorhydrique et de la trifluoropropyne ;

C) purification, de préférence distillation, du flux **C** récupéré à l'étape B) pour former un premier flux **D** comprenant de l'acide chlorhydrique et de la trifluoropropyne ; et un second flux **E** comprenant du 2,3,3,3-tetrafluoropropène.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape A) du présent procédé peut être effectuée en présence d'un catalyseur à partir d'un composé de formule (I) ou (II) sélectionné parmi le groupe consistant en 2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène (HFCO-1233xf), 1,1,1,2,3-pentachloropropène (HCC-240db), 1,1,2,2,3-pentachloropropène (HCC-240aa), 2,3-dichloro-1,1,1-trifluoropropène (HCFC-243db), 1,1,2,3-tetrachloro-1-propène (HCO-1230xa), 2,3,3,3-tetrachloro-1-propène (HCO-1230xf), 2-chloro-1,1,1,2-tetrafluoropropène (HCFC-244bb), 1,1,1,3,3-pentachloropropène (HCC-240fa), 1,1,3,3-tetrachloropropène (HCO-1230za), 1,3,3,3-tetrachloropropène (HCO-1230zd), 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (HCFO-1233zd), 1,1,1,3-tetrachloropropène (HCC-250fb), 1,1,3-trichloropropène (HCO-1240za), 3,3,3-trichloropropène (HCO-1240zf). De préférence, l'étape A) du présent procédé peut être effectuée en présence d'un catalyseur à partir d'un composé de formule (I) ou (II) sélectionné parmi le groupe consistant en 2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propène (HFCO-1233xf), 1,1,1,2,3-pentachloropropène (HCC-240db), 1,1,2,2,3-pentachloropropène (HCC-240aa), 2,3-dichloro-1,1,1-trifluoropropène (HCFC-243db), 1,1,2,3-tetrachloro-1-propène (HCO-1230xa), 2,3,3,3-tetrachloro-1-propène (HCO-1230xf), 2-chloro-1,1,1,2-tetrafluoropropène (HCFC-244bb).

De préférence, la fluoration catalytique est réalisée en phase gazeuse.

Le catalyseur utilisé dans le présent procédé de production de 2,3,3,3-tetrafluoropropène peut être par exemple à base d'un métal comprenant un oxyde de métal de transition ou un dérivé ou un halogénure ou un oxyhalogénure d'un tel métal. On peut citer par exemple FeCl_3 , l'oxyfluorure de chrome, les oxydes de chrome (éventuellement soumis à des traitements de fluoration), les fluorures de chrome et leurs mélanges. D'autres catalyseurs possibles sont les catalyseurs supportés sur du carbone, les catalyseurs à base d'antimoine, les catalyseurs à base d'aluminium (par exemple AlF_3 et Al_2O_3 , l'oxyfluorure d'alumine et le fluorure d'alumine).

On peut utiliser en général un oxyfluorure de chrome, un fluorure ou un oxyfluorure d'aluminium, ou un catalyseur supporté ou non contenant un métal tel que Cr, Ni, Fe, Zn, Ti, V, Zr, Mo, Ge, Sn, Pb, Mg, Sb.

On peut faire référence à cet égard au document WO 2007/079431 (en p.7, l.1-5 et 28-32), au document EP 939071 (paragraphe [0022]), au document WO 2008/054781 (en p.9 l.22-

p.10 l.34), et au document WO 2008/040969 (revendication 1), auxquels il est fait expressément référence.

Le catalyseur est de manière plus particulièrement préférée à base de chrome et il s'agit plus particulièrement d'un catalyseur mixte comprenant du chrome.

5 Selon un mode de réalisation, on utilise un catalyseur mixte comprenant du chrome et du nickel. Le rapport molaire Cr / Ni (sur la base de l'élément métallique) est généralement de 0,5 à 5, par exemple de 0,7 à 2, par exemple d'environ 1. Le catalyseur peut contenir de 0,5 à 20 % en poids de nickel.

10 Le métal peut être présent sous forme métallique ou sous forme de dérivé, par exemple un oxyde, halogénure ou oxyhalogénure. Ces dérivés sont de préférence obtenus par activation du métal catalytique.

Le support est de préférence constitué avec de l'aluminium, par exemple de l'alumine, de l'alumine activée ou des dérivés d'aluminium, tels que les halogénures d'aluminium et les oxyhalogénures d'aluminium, par exemple décrits dans le document US 4,902,838, ou obtenus
15 par le procédé d'activation décrit ci-dessus.

Le catalyseur peut comprendre du chrome et du nickel sous une forme activée ou non, sur un support qui a été soumis à une activation ou non.

On peut se reporter au document WO 2009/118628 (notamment en p.4, l.30-p.7 l.16), auquel il est fait expressément référence ici.

20 Un autre mode de réalisation préféré repose sur un catalyseur mixte contenant du chrome et au moins un élément choisi parmi Mg et Zn. Le rapport atomique de Mg ou Zn/Cr est de préférence de 0,01 à 5.

Avant son utilisation, le catalyseur est de préférence soumis à une activation avec de l'air, de l'oxygène ou du chlore et/ou avec de l'HF. Par exemple, le catalyseur est de préférence
25 soumis à une activation avec de l'air ou de l'oxygène et du HF à une température de 100 à 500°C, de préférence de 250 à 500°C et plus particulièrement de 300 à 400°C. La durée d'activation est de préférence de 1 à 200 h et plus particulièrement de 1 à 50 h. Cette activation peut être suivie d'une étape d'activation de fluoration finale en présence d'un agent d'oxydation, d'HF et de composés organiques. Le rapport molaire HF / composés organiques est de préférence de 2 à
30 40 et le rapport molaire agent d'oxydation / composés organiques est de préférence de 0,04 à 25. La température de l'activation finale est de préférence de 300 à 400°C et sa durée de préférence de 6 à 100 h.

La réaction de fluoration en phase gazeuse peut être effectuée :

- avec un rapport molaire HF / composé de formule (I) et/ou (II) de 3:1 à 150:1, de préférence de 4:1 à 125:1 et de manière plus particulièrement préférée de 5:1 à 100:1 ;
- avec un temps de contact de 3 à 100 s, de préférence 4 à 75 s et plus particulièrement 5 à 50 s (volume de catalyseur divisé par le flux entrant total, ajusté à la température et à la pression de fonctionnement) ;
- à une pression allant de la pression atmosphérique à 20 bar, de préférence de 2 à 18 bar et plus particulièrement de 3 à 15 bars;
- à une température (température du lit de catalyseur) de 200 à 450°C, de préférence de 250 à 400°C, et plus particulièrement de 280 à 380°C.

La durée de l'étape de réaction est typiquement de 10 à 8000 heures, de préférence de 50 à 5000 heures et de manière plus particulièrement préférée de 70 à 1000 heures.

Un agent oxydant, de préférence l'oxygène, peut éventuellement être ajouté lors de la réaction de fluoration. Le rapport molaire oxygène / composés organiques peut être de 0,005 à 2, de préférence de 0,01 à 1,5. L'oxygène peut être introduit pur ou sous forme d'air ou de mélange oxygène / azote. On peut également remplacer l'oxygène par du chlore.

De préférence, le premier flux **D** comprenant l'acide chlorhydrique et la trifluoropropyne est récupéré en tête de colonne de distillation. De préférence, le premier flux **D** est une composition azéotropique ou quasi-azéotropique d'acide chlorhydrique et de trifluoropropyne.

La formation d'une composition azéotropique ou quasi-azéotropique d'acide chlorhydrique et de trifluoropropyne permet d'améliorer la séparation entre la trifluoropropyne et le 2,3,3,3-tetrafluoropropène. Ainsi, le flux **E** comprenant le 2,3,3,3-tetrafluoropropène sera dépourvu de trifluoropropyne ou en contiendra des quantités suffisamment faibles pour faciliter sa purification ultérieure.

Selon un mode de réalisation préféré, le premier flux **D** peut comprendre, sous forme azéotropique ou quasi-azéotropique, de 85% en poids à 99,999% en poids d'acide chlorhydrique et de 0,001% en poids à 15% en poids de trifluoropropyne sur base du poids total du premier flux **D** ; avantageusement de 87% en poids à 99,999% en poids d'acide chlorhydrique et de 0,001% en poids à 13% en poids de trifluoropropyne ; de préférence de 88% en poids à 99,999% en poids d'acide chlorhydrique et de 0,001% en poids à 12% en poids de trifluoropropyne ; en particulier de 90% en poids à 99,999% en poids d'acide chlorhydrique et de 0,001% en poids à 10% en poids de trifluoropropyne.

Le premier flux **D** peut avoir un point d'ébullition de -60°C à 0°C, avantageusement de -55°C à 0°C, de préférence de -50°C à -5°C à une pression de 3 à 26 bara. Avantageusement, le premier flux **D** peut avoir un point d'ébullition de -60°C à 0°C, avantageusement de -55°C à 0°C, de préférence de -50°C à -5°C à une pression de 4 à 26 bara. De préférence, le premier flux **D** peut avoir un point d'ébullition de -60°C à 0°C, avantageusement de -55°C à 0°C, de préférence de -50°C à -5°C à une pression de 5 à 23 bara.

De préférence, l'étape C) du présent procédé est effectuée dans des conditions opératoires aptes à permettre la formation du premier flux **D** comprenant de l'acide chlorhydrique et un ou plusieurs composés formant des azéotropes ou des quasi-azéotropes avec l'acide chlorhydrique. Outre l'azéotrope ou le quasi-azéotrope HCl/trifluoropropyne, l'étape C) peut être effectuée de sorte à récupérer dans ledit premier flux **D**, l'azéotrope ou le quasi-azéotrope HCl/pentafluoroéthane (F125), HCl/chloropentafluoroéthane (F115) et/ou HCl/hexafluoroéthane (F116). Ainsi, outre la trifluoropropyne, d'autres impuretés organiques légères peuvent être récupérées avec l'acide chlorhydrique. Ainsi, la distillation dédiée à l'élimination des impuretés organiques légères peut être supprimée ou au moins facilitée de sorte à minimiser les pertes en 2,3,3,3-tetrafluoropropène.

Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, le flux **C** récupéré à l'étape B) et ledit premier flux **D** comprennent également du pentafluoroéthane (F125) et/ou du chloropentafluoroéthane (F115) et/ou de l'hexafluoroéthane (F116). Avantageusement, la proportion totale du pentafluoroéthane (F125), du chloropentafluoroéthane (F115) ou de l'hexafluoroéthane (F116) dans ledit premier flux **D** est inférieure à 2% en poids sur base du poids total de ladite composition. De préférence, la proportion totale du pentafluoroéthane (F125), du chloropentafluoroéthane (F115) ou de l'hexafluoroéthane (F116) dans ledit premier flux **D** est inférieure à 1% en poids sur base du poids total dudit premier flux **D**, en particulier inférieure à 0,5% en poids, plus particulièrement inférieure à 0,1% en poids.

Selon un mode de réalisation particulier, le flux **C** récupéré à l'étape B) et le premier flux **D** comprennent également du difluorométhane (F32) et/ou du 1,1,1-trifluoroéthane (F143a) et/ou de l'acide fluorhydrique. Avantageusement, la proportion totale en difluorométhane et/ou en 1,1,1-trifluoroéthane et/ou de l'acide fluorhydrique est inférieure à 0,5% en poids sur base du poids total du premier flux **D**.

Selon un mode de réalisation particulier, le premier flux **D** peut être purifié pour former une composition comprenant de l'acide chlorhydrique dans laquelle la teneur en trifluoropropyne est inférieure à 20 ppm, avantageusement inférieure à 10 ppm, de préférence

inférieure à 1 ppm. La purification dudit premier flux **D** peut être effectuée par la mise en œuvre d'une étape d'hydrolyse catalytique ; de lavage par une solution acide ; et/ou une ou plusieurs étapes d'adsorption d'impuretés par un adsorbant.

De préférence, l'étape d'hydrolyse catalytique peut être effectuée par la mise en contact
5 dudit premier flux **D** avec un lit catalytique, qui de préférence est un lit de charbon actif, en présence d'eau. La température de l'étape d'hydrolyse catalytique est de préférence de 100 à 200°C, notamment de 120 à 170°C, et plus particulièrement de 130 à 150°C. La pression est de préférence de 0,5 à 3 barg, notamment de 1 à 2 barg. Le temps de contact est de préférence de 1 s à 1 min, notamment de 2 s à 30 s, plus particulièrement de 4 s à 15 s, et tout particulièrement
10 de 5 s à 10 s. La quantité d'eau dans ledit premier flux **D** soumis à l'hydrolyse catalytique est ajustée de sorte que le rapport molaire de l'eau par rapport à la somme des composés autre que l'acide chlorhydrique dans ledit premier flux **D** soit supérieur à 1, de préférence supérieur ou égal à 2, ou à 3, ou à 4, ou à 5, ou à 6 ou à 6,5. Un apport d'eau peut être prévu si nécessaire. L'étape d'hydrolyse catalytique peut être mise en œuvre pour hydrolyser des composés tels que
15 COF₂, COFCl, CF₃COF si ceux-ci sont présents dans le flux **C** et le premier flux **D**. Suite à cette étape d'hydrolyse catalytique, un flux **F1** est récupéré. Ce flux **F1** comprend, outre l'acide chlorhydrique, de la trifluoropropyne et éventuellement du pentafluoroéthane (F125), du chloropentafluoroéthane (F115), de l'hexafluoroéthane (F116), du difluorométhane (F32), du 1,1,1-trifluoroéthane (F143a) et/ou de l'acide fluorhydrique et optionnellement de l'acide
20 trifluoroacétique issu de l'hydrolyse de CF₃COF. L'étape de lavage par une solution acide peut être effectuée dans une colonne à plateaux, telle qu'une colonne à plateaux perforés, ou à cloches, ou à clapets ou de type Dualflow®. Il peut également s'agir d'une colonne à garnissage. Le lavage du flux gazeux **F1** est effectué de préférence à contre-courant : le flux gazeux **F1** est alimenté en pied, et une solution acide est alimentée en tête de colonne. A titre de solution
25 acide, on peut notamment utiliser une solution d'HCl, à une concentration massique pouvant aller par exemple de 5 à 60 %, notamment de 10 à 50 %, plus préférentiellement de 20 à 45 % et en particulier de 30 à 35 %. Le lavage par la solution acide est de préférence mis en œuvre à une température de 5 à 50°C, et plus particulièrement de 7 à 40°C ; et/ou à une pression de 0,1 à 4 barg, de préférence de 0,3 à 2 barg, plus préférentiellement de 0,5 à 1,5 barg. Un ajout
30 d'acide borique au stade du lavage par la solution acide peut également être effectué afin de complexer les ions fluorures. Par exemple, l'ajout de 2000 à 8000 ppm de H₃BO₃ permet d'améliorer l'élimination de certains composés fluorés. Le flux gazeux lavé **F2** issu de l'étape de lavage peut être soumis à une étape d'adsorption sur un lit de charbon actif pour former un flux

F3. Les impuretés adsorbées par le lit de charbon actif sont en premier lieu la trifluoropropyne et éventuellement le pentafluoroéthane (F125), le chloropentafluoroéthane (F115), l'hexafluoroéthane (F116), le difluorométhane (F32) ou le 1,1,1-trifluoroéthane (F143a). L'étape d'adsorption sur lit de charbon actif peut être mise en œuvre dans des gammes de pression et de température qui ont déjà été indiquées ci-dessus en relation avec l'étape de lavage par une solution acide. Le flux gazeux purifié **F3** est soumis à une étape d'absorption adiabatique ou isotherme permettant d'absorber l'acide chlorhydrique du flux gazeux **F3** dans une solution aqueuse pour former une solution aqueuse d'acide chlorhydrique **F4**. Cette solution aqueuse peut être simplement de l'eau déminéralisée, ou alternativement peut être une solution acide. Généralement, cette étape d'absorption est effectuée sur une colonne de mise en contact à contre-courant, la solution aqueuse étant fournie en tête et le flux gazeux en pied. La réaction d'absorption de l'acide chlorhydrique dans l'eau étant exothermique, il est préférable de limiter la pression à laquelle cette opération est conduite. En général, la pression est inférieure à 2 barg et de préférence inférieure à 1,5 barg. De cette façon la température d'absorption n'excède pas 130°C, et de préférence 120°C. Pour résister à la corrosion, la colonne peut être en graphite ou bien en acier revêtu de polytétrafluoroéthylène (PTFE). Les internes de colonne peuvent être par exemple soit en graphite soit en polyfluorure de vinylidène (PVDF). Un flux gazeux désacidifié **F5** est récolté en tête. Ce flux peut être soit rejeté à l'atmosphère via une colonne de sécurité de neutralisation, soit envoyé vers un incinérateur. Une solution d'acide chlorhydrique **F4** est récoltée en pied. La concentration massique d'acide chlorhydrique dans la solution **F4** peut être de 5 à 50 %, de préférence de 15 à 40 %, et plus particulièrement de 30 à 35 %. Si la pureté de la solution d'acide chlorhydrique **F4** collectée n'est pas suffisante, et notamment si la teneur en HF reste supérieure au seuil souhaité, il est possible de procéder à une autre étape de traitement, à savoir une étape d'adsorption sur un gel de silice. La température de la solution d'acide chlorhydrique **F4** doit être aussi faible que possible, et par exemple inférieure ou égale à 35°C, car l'adsorption sur le gel de silice est exothermique. Au-dessus de cette température, l'efficacité d'adsorption diminue fortement. Le temps de contact est compris entre quelques minutes et quelques heures (de préférence entre 10 et 60 min). Les vitesses de passage sont lentes et comprises entre 1 et 20 m/h et de préférence entre 3 et 10 m/h. La pression de fonctionnement est de quelques bars (de 1 à 7 barg et de préférence de 1 à 5 barg). Le gel de silice comporte typiquement une taille de pores de 50 Å, alors que les gels classiques ont en général des tailles de pores de 20 Å au maximum. La teneur en fluorures de la solution d'HCl en

entrée est de préférence inférieure ou égale à 100 ppm pour éviter tout risque de dégradation du gel de silice.

Selon un mode de réalisation préféré, le second flux **E** récupéré à l'étape C) du présent procédé comprenant le 2,3,3,3-tetrafluoropropène peut contenir une faible quantité de trifluoropropène. De préférence, la quantité en trifluoropropène dans le second flux **E** peut être inférieure à 10% de la quantité initiale de trifluoropropène contenue dans le flux **C**. En particulier, la quantité en trifluoropropène dans le second flux **E** peut être inférieure à 5% de la quantité initiale de trifluoropropène contenue dans le flux **C**. Plus particulièrement, la quantité en trifluoropropène dans le second flux **E** peut être inférieure à 1% de la quantité initiale de trifluoropropène contenue dans le flux **C**.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit second flux **E** comprend moins de 1000 ppm de trifluoropropène ; avantageusement ledit second flux **E** comprend moins de 500 ppm de trifluoropropène ; de préférence ledit second flux **E** comprend moins de 100 ppm de trifluoropropène ; en particulier ledit second flux **E** est dépourvu de trifluoropropène. Le terme « dépourvu » tel qu'utilisé ici se réfère à une quantité de trifluoropropène dans ledit second flux **E** inférieure à 20 ppm, avantageusement inférieure à 10 ppm, de préférence inférieure à 1 ppm.

Selon un mode de réalisation préféré, le flux **C** et le second flux **E** comprennent également du 1,1,1,2,2-pentafluoropropane (245cb), du 1,3,3,3-tetrafluoropropène (1234ze) et des impuretés ayant un point d'ébullition inférieur au point d'ébullition du 2,3,3,3-tetrafluoropropène ; ledit second flux **E** étant distillé pour former un flux **G** comprenant du 2,3,3,3-tetrafluoropropène (1234yf), du 1,1,1,2,2-pentafluoropropane (245cb) et du 1,3,3,3-tetrafluoropropène (1234ze) ; et un flux **H** comprenant les impuretés ayant un point d'ébullition inférieur au point d'ébullition du 2,3,3,3-tetrafluoropropène. Les impuretés ayant un point d'ébullition inférieur au point d'ébullition du 2,3,3,3-tetrafluoropropène peuvent être le trifluorométhane (F23) et/ou le monofluorométhane (F41). En outre, le second flux **E** peut comprendre du difluorométhane (F32), du pentafluoroéthane (F125), du 1,1,1-trifluoroéthane (F143a), du trifluoropropène ou du 1-chloro-pentafluoroéthane (F115) en très faibles quantités. Ainsi, le second flux **E** comprend moins de 10 ppm de difluorométhane (F32), moins de 10 ppm de pentafluoroéthane (F125), moins de 10 ppm de 1,1,1-trifluoroéthane (F143a), moins de 10 ppm de trifluoropropène et/ou moins de 10 ppm de 1-chloro-pentafluoroéthane (F115).

Selon un mode de réalisation préféré, le flux **G** comprenant du 2,3,3,3-tetrafluoropropène, du 1,1,1,2,2-pentafluoropropane et du 1,3,3,3-tetrafluoropropène contient moins de 1 ppm de difluorométhane (F32), moins de 1 ppm de pentafluoroéthane (F125), moins

de 1 ppm de 1,1,1-trifluoroéthane (F143a), moins de 1 ppm de trifluoropropyne et/ou moins de 1 ppm de 1-chloro-pentafluoroéthane (F115), si le second flux **E** contenait l'un de ces composés.

Le demandeur a ainsi mis en évidence que l'élimination combinée d'acide chlorhydrique et de la trifluoropropyne permet de minimiser les pertes en 2,3,3,3-tetrafluoropropene en supprimant ou en facilitant la distillation dédiée à l'élimination des impuretés organiques légères compte tenu des faibles teneurs en impuretés organiques légères contenue dans le second flux **E**.

Exemple

La formation de l'azéotrope ou du quasi-azéotrope acide chlorhydrique / trifluoropropyne a été simulée avec le logiciel Aspen. Les résultats sont présentés dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Azéotrope HCl-Trifluoropropyne			
Température	Pression	Composition Azéotropique	
°C	bara	% poids HCl	% poids Trifluoropropyne
-60	3,72	93	7
-55	4,33	94	6
-50	5,29	95	5
-45	6,4	97	3
-42	7,15	97,5	2,5
-41	7,41	97,5	2,5
-40	7,69	98,5	1,5
-39	7,96	98,5	1,5
-38	8,25	99	1
-37	8,54	99	1

Revendications

1. Composition azéotropique ou quasi-azéotropique comprenant de l'acide chlorhydrique et de la trifluoropropyne.
5
2. Composition selon la revendication 1 comprenant de 85% en poids à 99,999% en poids d'acide chlorhydrique et de 0,001% en poids à 15% en poids de trifluoropropyne sur base du poids total de la composition ; avantageusement ladite composition a un point d'ébullition de -60°C à 0°C de préférence à une pression de 3 à 26 bara.
10
3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend également du pentafluoroéthane, chloropentafluoroéthane ou de l'hexafluoroéthane.
- 15 4. Procédé de séparation du 2,3,3,3-tetrafluoropropène et de la trifluoropropyne à partir d'une composition **A** comprenant du 2,3,3,3-tetrafluoropropène et de la trifluoropropyne, ledit procédé comprenant les étapes de :
 - i) mise en contact de ladite composition **A** avec un composé inorganique pour former une composition **B** ;
 - 20 ii) distillation de la composition **B** pour former un premier flux **B1** comprenant de la trifluoropropyne et le composé inorganique ; et un second flux **B2** comprenant du 2,3,3,3-tetrafluoropropène ;
ledit composé inorganique étant l'acide chlorhydrique.
- 25 5. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que ledit premier flux **B1** comprenant la trifluoropropyne et le composé inorganique forme une composition azéotropique ou quasi-azéotropique.
- 30 6. Procédé selon l'une quelconque des revendication 4 ou 5 caractérisé en ce que la quantité de trifluoropropyne dudit second flux **B2** est inférieure à la quantité initiale de trifluoropropyne dans la composition **B** ; avantageusement la quantité en trifluoropropyne dans le second flux **B2** peut être inférieure à 10% de la quantité initiale de trifluoropropyne contenue dans la composition **B** ; de préférence ledit second flux

- B2** comprend moins de 1000 ppm de trifluoropropyne, de manière plus préférentielle ledit second flux **B2** comprend moins de 500 ppm de trifluoropropyne, en particulier ledit second flux **B2** comprend moins de 100 ppm, plus particulièrement ledit second flux **B2** comprend moins de 50 ppm ; de manière privilégiée ledit second flux **B2** est dépourvu de trifluoropropyne.
- 5
7. Procédé de production du 2,3,3,3-tetrafluoropropene comprenant les étapes de :
- A) fluoration en présence d'un catalyseur d'un composé de formule (I) $CX(Y)_2-CX(Y)_m-CH_mXY$ dans laquelle X et Y représentent indépendamment un atome d'hydrogène, de fluor ou de chlore et $m = 0$ ou 1 ; et/ou fluoration en présence d'un catalyseur d'un composé de formule $(CX_nY_{3-n})CH_pX_{1-p}CH_mX_{2-m}$ (II) dans lequel X est indépendamment les uns des autres Cl, F, I ou Br ; Y est indépendamment les uns des autres H, Cl, F, I ou Br ; n est 1, 2 ou 3 ; et m est 0, 1 ou 2 ; et p est 0 ou 1 ;
- 10
- B) récupération d'un flux **C** comprenant du 2,3,3,3-tetrafluoropropene, de l'acide chlorhydrique et de la trifluoropropyne ;
- 15
- C) distillation du flux **C** récupéré à l'étape B) pour former un premier flux **D** comprenant de l'acide chlorhydrique et de la trifluoropropyne ; et un second flux **E** comprenant du 2,3,3,3-tetrafluoropropene.
- 20
8. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le premier flux **D** comprenant de l'acide chlorhydrique et de la trifluoropropyne est récupéré en tête de colonne de distillation.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes 7 ou 8 caractérisé en ce que la quantité de trifluoropropyne dudit second flux **E** est inférieure à la quantité initiale de trifluoropropyne dans le flux **C** ; avantageusement la quantité en trifluoropropyne dans le second flux **E** peut être inférieure à 10% de la quantité initiale de trifluoropropyne contenue dans le flux **C** ; de préférence ledit second flux **E** comprend moins de 1000 ppm de trifluoropropyne ; de manière plus préférentielle ledit second flux **E** comprend moins de 500 ppm de trifluoropropyne ; en particulier ledit second flux **E** comprend moins de 100 ppm ; plus particulièrement ledit second flux **E** comprend moins de 50 ppm ; de manière privilégiée ledit second flux **E** est dépourvu de trifluoropropyne.
- 25
- 30

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9 caractérisé en ce que le premier flux **D** comprend une composition azéotropique ou quasi-azéotropique comprenant de 85% en poids à 99,999% en poids d'acide chlorhydrique et de 0,001% en poids à 15% en poids de trifluoropropyne sur base du poids total du premier flux **D**; avantageusement ladite composition a un point d'ébullition de -60°C à 0°C de préférence à une pression comprise entre 3 et 26 bara.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10 caractérisé en ce que le flux **C** récupéré à l'étape B) et le premier flux **D** comprennent également du pentafluoroéthane (F125), du chloropentafluoroéthane (F115) ou de l'hexafluoroéthane (F116).
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11 caractérisé en ce que le flux **C** récupéré à l'étape B) et le premier flux **D** comprennent également du difluorométhane (32), du 1,1,1-trifluoroéthane (143a) et/ou de l'acide fluorhydrique.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 12 caractérisé en ce que le flux **C** et le second flux **E** comprennent également du 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, du 1,3,3,3-tetrafluoropropène et des impuretés ayant un point d'ébullition inférieur au point d'ébullition du 2,3,3,3-tetrafluoropropène ; ledit second flux **E** étant distillé pour former un flux **G** comprenant du 2,3,3,3-tetrafluoropropène, du 1,1,1,2,2-pentafluoropropane et du 1,3,3,3-tetrafluoropropène ; et un flux **H** comprenant les impuretés ayant un point d'ébullition inférieur au point d'ébullition du 2,3,3,3-tetrafluoropropène.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/050475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C17/383 C07C21/18 C07C21/22
ADD.

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.
A	WO 2013/088195 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; DEUR-BERT DOMINIQUE [FR]; COLLIER BERTRAND [FR]; W) 20 June 2013 (2013-06-20) cited in the application Voir la revendication 1 -----	1-13



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

6 June 2017

Date of mailing of the international search report

21/06/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Menchaca, Roberto

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/050475

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013088195 A1	20-06-2013	CN 103998405 A	20-08-2014
		EP 2791093 A1	22-10-2014
		JP 5992532 B2	14-09-2016
		JP 2015500327 A	05-01-2015
		US 2015203422 A1	23-07-2015
		US 2016221901 A1	04-08-2016
		WO 2013088195 A1	20-06-2013

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/050475

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C17/383 C07C21/18 C07C21/22 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
A	WO 2013/088195 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; DEUR-BERT DOMINIQUE [FR]; COLLIER BERTRAND [FR]; W) 20 juin 2013 (2013-06-20) cité dans la demande Voir la revendication 1 -----	1-13
☐ 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 6 juin 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 21/06/2017
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 Menchaca, Roberto

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/050475

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2013088195 A1	20-06-2013	CN 103998405 A	20-08-2014
		EP 2791093 A1	22-10-2014
		JP 5992532 B2	14-09-2016
		JP 2015500327 A	05-01-2015
		US 2015203422 A1	23-07-2015
		US 2016221901 A1	04-08-2016
		WO 2013088195 A1	20-06-2013
