

**PROCEDE ET INSTALLATION POUR LA SEPARATION D'UN MELANGE
COMPRENANT AU MOINS UN FLUIDE FLUORE ET UN OU PLUSIEURS
CONTAMINANTS**

5 Domaine technique de l'invention

L'invention se rapporte au domaine des d'HydroFluoro-Carbures (HFC), d'HydroFluoro-Oléfines (HFO) et/ou d'hydroChloroFluoro-Oléfines (HCFO) et se rapporte à un procédé de recyclage des substances contenues dans des mélanges comprenant au moins un fluide fluoré et un ou plusieurs contaminants.

10 Arrière-plan technologique

Les composants chimiques fluorés utilisables comme réfrigérants, propulseurs d'aérosol, agents d'extinction ou agents d'expansion sont connus sous la désignation de molécules d'HydroFluoro-Carbures (HFC) (composés d'atomes d'hydrogène, de fluor et de carbone), d'HydroFluoro-Oléfines (HFO) et d'hydroChloroFluoro-Oléfine (HCFO).

15 Les HFC, HFO et HCFO permettent la mise en œuvre d'un cycle thermodynamique dans un dispositif de production de froid (tel qu'une chambre froide, un surgélateur par exemple) ou dans un dispositif de production de chaud (comme une pompe à chaleur par exemple). Ils peuvent également être utilisés comme propulseurs d'aérosol, agents d'extinction ou agents d'expansion.

20 Un fluide fluoré comprend communément un composant chimique pur, ou molécule pure, ou un mélange de composants chimiques. Parmi les composants HFC/HFO/HCFO, on connaît principalement les R-1234yf/ze, R-134a, R-32, R-227ea, R-125, R-152a et R-143a utilisés seuls ou en mélanges avec d'autres composants.

25 Le document WO 2022/078755 A1 décrit un procédé de séparation d'une pluralité de composants chimiques d'un mélange chimique, ledit mélange chimique comprenant une pluralité de fluides fluorés, chaque fluide fluoré comprenant au moins un composant fluoré. Ce procédé comprend une étape d'identification d'au moins deux sous-mélanges, une étape de distillation primaire et une étape de distillation secondaire.

30 Le document WO 2011/053449 A1 décrit un procédé de séparation du 1,1,1,2-tétrafluoropropane d'un mélange comprenant également du 1,1,1,2,3-pentafluoropropane et du fluorure d'hydrogène par distillation.

Le document EP 1 038 857 A1 décrit un procédé de séparation d'un mélange comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et du fluorure d'hydrogène par distillation.

De nos jours, les HFC ont remplacé à la fois les chlorofluorocarbures (CFC) et les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) comme fluides frigorigènes, propulseurs de sprays et pour
5 la fabrication de mousses isolantes car ils n'attaquent pas la couche d'ozone et ont un pouvoir de réchauffement planétaire (PRP) inférieur à ces derniers. Néanmoins, leur contribution au réchauffement climatique est importante car, même si leur durée de vie est relativement courte, leur PRP sur cent ans peut être plusieurs milliers de fois supérieur à celui du CO₂.

Ainsi, la législation F-Gas limite leur utilisation et encourage le recyclage et la réutilisation de
10 ces produits. La diminution de leur consommation, ou du moins de leur relâchement dans l'atmosphère, est un des enjeux des prochaines années. En effet, les émissions d'HFC sont en hausse depuis les années 1990 alors que les réglementations actuelles visent à en réduire l'utilisation. Les alternatives connues aux HFC comprennent par exemple l'emploi d'HFO ou l'emploi d'hydrocarbures tels que le propane (R290) dont le PRP est bien plus faible. Par
15 exemple, le PRP du R32 est de 675 et celui du R125 de 3500 alors que celui du R290 est de 3 selon le 4^{ème} rapport du GIEC.

Malheureusement, le remplacement d'une partie des composants chimiques fluorés par des hydrocarbures dans les réfrigérants ou les mélanges de réfrigérants complique le processus de recyclage de ces derniers et notamment les possibilités de séparation des différentes
20 substances par les moyens classiques de distillation. Une solution reste donc à trouver pour améliorer le recyclage des mélanges de fluides fluorés mixtes en ce qu'ils comprennent soit différents types de composants chimiques fluorés, soit à la fois des composants chimiques fluorés et des hydrocarbures.

L'invention a pour objectif d'apporter une solution à un ou plusieurs problèmes et
25 inconvénients rencontrés dans l'art antérieur. En particulier, l'invention a pour objectif de proposer un procédé de recyclage d'une pluralité de composants chimiques d'un mélange chimique comprenant au moins un composant chimique fluoré et un ou plusieurs contaminants choisis parmi un ou plusieurs hydrocarbures et/ou un ou plusieurs contaminants fluorés.

30 **Présentation de l'invention**

A cet effet selon un premier aspect l'invention a pour objet un procédé de recyclage d'un mélange comprenant au moins un fluide fluoré remarquable en ce qu'il comprend :

- a) la fourniture, sous forme d'un flux initial, d'un mélange comprenant au moins un fluide fluoré ; le mélange comprenant un ou plusieurs composants chimiques fluorés

et un ou plusieurs contaminants choisis parmi un ou plusieurs hydrocarbures et/ou un ou plusieurs contaminants fluorés ;

- 5 b) la filtration membranaire du flux initial de manière à obtenir un flux purifié comprenant une teneur en contaminants inférieure à la teneur en contaminants du flux initial et un flux enrichi en contaminants, ladite filtration membranaire comprenant au moins deux sous-étapes de filtration membranaire réalisées successivement ; et
- c) la récupération du flux purifié et/ou du flux enrichi en contaminants en vue de leur réutilisation et/ou de leur recyclage.

10 Comme on l'aura compris à la lecture de la définition qui vient d'en être donnée, l'invention propose de réaliser une double filtration membranaire d'un mélange comprenant au moins un fluide fluoré afin d'obtenir un flux purifié appauvri en contaminants et un flux enrichi en contaminants. Selon l'invention, le flux purifié est le perméat et le flux enrichi en contaminants (par exemple en hydrocarbures lorsqu'ils sont présents) est le rétentat.

15 L'invention trouve une application particulière dans la décontamination de flux de mélanges de fluides frigorigènes comprenant des contaminants de type hydrocarbures et dans la séparation des mélanges de composés chimiques fluorés. Les flux purifiés et/ou enrichis ainsi générés peuvent être réutilisés directement ou dirigés vers une installation de recyclage additionnelle comprenant une ou plusieurs unités de séparation des composants chimiques fluorés en vue de leur recyclage par des voies classiques.

20 L'invention est remarquable en ce qu'elle permet, par cette étape spécifique de séparation des contaminants, de renforcer l'efficacité globale d'un procédé de recyclage d'un mélange comprenant au moins un fluide fluoré. En effet, la contamination des mélanges comprenant au moins un fluide fluoré par des contaminants, tels que des hydrocarbures, pouvait, lorsque la teneur de ces derniers était trop importante, affecter le rendement des procédés de

25 distillation, voire rendre impossible le recyclage de certains mélanges. Il a été trouvé que la mise en œuvre d'une étape préliminaire de séparation des contaminants permettait d'améliorer les capacités de distillation et permettait donc d'améliorer l'efficacité globale du procédé de recyclage. Dans le cas de contaminants fluorés, la séparation et la purification des composants chimiques fluorés est améliorée.

30 Selon un mode de réalisation, le flux initial comprend un ou plusieurs fluides fluorés choisis parmi le difluorométhane (R32), le pentafluoroéthane (R125), le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (R134a), le 2,3,3,3-Tétrafluoropropène (R1234yf) et le trans-1,3,3,3-Tétrafluoroprop-1-ène (R1234ze).

35 Selon un mode de réalisation, le flux initial comprend un ou plusieurs contaminants fluorés et le, ou au moins, un contaminant fluoré est le 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (R227ea) et/ou

le flux initial comprend un ou plusieurs contaminants fluorés et l'étape c) comprend la récupération du flux enrichi en contaminants et son recyclage.

Selon un mode de réalisation, le flux initial comprend un ou plusieurs hydrocarbures choisis dans le groupe comprenant le propane et l'isobutane ; et/ou le flux initial comprend un ou
5 plusieurs un ou plusieurs hydrocarbures, et l'étape c) comprend la récupération du flux purifié et son recyclage.

Préférentiellement, le flux initial comprend un ou plusieurs composants chimiques fluorés choisi parmi les hydrofluoro-carbures (HFC), les hydrochlorofluoro-carbures (HCFC), les hydrofluoro-oléfines (HFO), et les hydrochlorofluoro-oléfines (HCFO) ; plus
10 préférentiellement, le flux initial comprend un ou plusieurs composants chimiques fluorés choisi parmi les hydrofluoro-carbures (HFC) et/ou les hydrofluoro-oléfines (HFO).

Selon l'invention, l'étape b) de filtration membranaire comprend au moins deux sous-étapes de filtration membranaire réalisées successivement. En effet, comme montré dans les exemples, la mise en œuvre d'une filtration à deux étages, c'est-à-dire dans laquelle au moins
15 deux modules de filtration membranaire sont disposés en série, permet d'améliorer significativement la séparation des contaminants comme par exemple des hydrocarbures. Comme on l'aura compris, chaque sous-étape de filtration générant un perméat et un rétentat, la deuxième sous-étape de filtration est réalisée sur le perméat issu de la première sous-étape de filtration.

20 De préférence, chaque sous-étape de filtration membranaire générant un perméat et un rétentat, le rétentat de la deuxième sous-étape de filtration membranaire est recyclé de sorte à être mélangé dans le flux initial.

Selon un mode de mise en œuvre préféré, l'étape b) de filtration membranaire comprend au moins une sous-étape de filtration au moyen d'une membrane comprenant au moins une
25 couche en un matériau choisi parmi un polyéthersulfone (PES), un polysulfone (PSU), un fluorure de polyvinylidène (PVDF), un copolymère à blocs polyéthers et à blocs polyamide (PEBA), un polypropylène (PP), un acétate de cellulose (AC), un polytétrafluoroéthylène (PTFE), un polyphénylènesulfone sulfoné (sPPSU), acétate butyrate de cellulose (CAB), silsesquioxane oligomère polyédrique (POSS), ou un polydiméthylsiloxane (PDMS). De
30 préférence l'étape b) de filtration membranaire comprend au moins une sous-étape de filtration au moyen d'une membrane comprenant au moins une couche en un matériau choisi pour être un copolymère à blocs polyéthers et à blocs polyamide (PEBA) et/ou un polyéthersulfone (PES).

Par exemple, l'étape b) de filtration membranaire comprend au moins une sous-étape de filtration au moyen d'une membrane comprenant au moins une couche en un matériau choisi pour être un copolymère à blocs polyéthers et à blocs polyamide (PEBA) ; de préférence, le bloc polyamide comprend au moins un polyamide choisi parmi le polyamide 6, le polyamide 11 et le polyamide 12 ; de préférence, le polyamide 6.

Par exemple, l'étape b) de filtration membranaire comprend au moins une sous-étape de filtration au moyen d'une membrane multicouche comprenant une couche en matériau copolymère à blocs polyéthers et à blocs polyamide (PEBA), et une couche en polyéthersulfone (PES) ; de préférence, le bloc polyamide comprend au moins un polyamide choisi parmi le polyamide 6, le polyamide 11 et le polyamide 12 ; de préférence, le polyamide 6.

Par exemple, le flux initial fourni à l'étape a) comprend une teneur en contaminants supérieure ou égale à 0.5 % en poids par rapport au poids total du flux initial ; par exemple supérieure ou égale à 1.0%. Par exemple, le flux initial fourni à l'étape a) comprend une teneur en contaminants de 5.0 % à 40% en poids par rapport au poids total du flux initial.

Lorsque le ou les contaminants consistent en ou comprennent au moins un contaminant fluoré, le flux initial fourni à l'étape a) comprend une teneur en contaminants fluorés supérieure ou égale à 0.5 % en poids par rapport au poids total du flux initial ; par exemple supérieure ou égale à 1.0%. Par exemple, le flux initial fourni à l'étape a) comprend une teneur en contaminants fluorés de 5.0 % à 40% en poids par rapport au poids total du flux initial.

Lorsque le ou les contaminants consistent en ou comprennent au moins un hydrocarbure, le flux initial fourni à l'étape a) comprend une teneur en hydrocarbures supérieure ou égale à 0.5 % en poids par rapport au poids total du flux initial ; par exemple supérieure ou égale à 1.0%. Par exemple, l'étape a) comprend une étape d'identification d'un ou plusieurs contaminants dans le flux initial et en ce que lorsque la teneur en hydrocarbure supérieure à 40 % en poids basé sur le poids total du flux initial, elle comprend en outre une sous-étape de dilution du flux initial avec un autre flux dépourvu d'hydrocarbures afin d'ajuster la teneur en hydrocarbures pour être inférieure à 40 % en poids basé sur le poids total du flux initial

Par exemple, le flux initial fourni à l'étape a) comprend une teneur en hydrocarbures de 5.0 % à 40% en poids par rapport au poids total du flux initial.

Par exemple, l'étape b) est conduite de manière à obtenir une teneur en hydrocarbures inférieure à 5.0 % en poids par rapport au poids total du flux purifié ; de préférence, inférieure ou égale à 4.0 % en poids ; de préférence encore inférieure ou égale à 3.0 % en poids ; de préférence encore inférieure ou égale à 2.5 % en poids. En effet, il a été trouvé qu'une teneur

en hydrocarbures trop élevée telle qu'une teneur supérieure à 5.0 % en poids va dégrader le rendement de la distillation lors du recyclage du mélange purifié et/ou du flux enrichi en contaminants pouvant être effectué lors de l'étape c).

Par exemple, l'étape b) est conduite de manière à obtenir un flux purifié avec une teneur en hydrocarbures réduite d'au moins un facteur 4 par rapport à la teneur en hydrocarbures du flux initial, de préférence d'au moins un facteur 5, de préférence encore d'au moins un facteur 6 ; plus préférentiellement d'au moins un facteur 8.

Selon un mode de réalisation préféré, le flux initial comprend au moins deux composants chimiques fluorés et l'étape c) de recyclage comprend la séparation desdits composants chimiques fluorés par distillation.

Dans un exemple de réalisation, le flux purifié, comprend un composant fluoré et l'étape c) comprend le recyclage dudit flux purifié par au moins une étape ou sous-étape de purification ; de préférence l'étape de purification est effectuée par distillation simple sur au moins une colonne de distillation simple.

Dans un exemple de réalisation, le flux purifié est un mélange azéotropique et l'étape c) comprend le recyclage dudit flux purifié incluant une ou plusieurs sous-étapes de distillation choisies parmi

- au moins une sous-étape de distillation simple sur colonne de distillation simple ; et/ou
- au moins une sous-étape distillation avancée par balance de pression ; et/ou
- au moins une sous-étape distillation avancée de distillation par extraction.

De préférence, le flux purifié est un mélange azéotropique et l'étape c) comprend le recyclage dudit flux purifié incluant une ou plusieurs sous-étapes de distillation comprenant au moins une sous-étape de distillation simple sur colonne de distillation simple suivie d'une ou plusieurs sous-étapes de distillation avancée choisies parmi

- au moins une sous-étape distillation avancée par balance de pression ; et/ou
- au moins une sous-étape distillation avancée de distillation par extraction.

Par exemple, l'étape de séparation des composants chimiques fluorés par distillation comprend :

- une sous-étape d'identification dans le mélange de composants chimiques fluorés d'au moins deux sous-mélanges, chaque sous-mélange étant un sous-mélange simple comprenant un unique composant chimique fluoré (55) ou un sous-mélange complexe comprenant une combinaison de composants chimiques, chaque sous-mélange complexe étant associé soit à un premier groupe de distillation secondaire par une méthode de distillation par balance de pression, soit

à un deuxième groupe de distillation secondaire par une méthode de distillation par extraction,

- une étape de distillation primaire, au moyen d'une colonne de distillation simple, de manière à séparer chaque sous-mélange identifié,
- 5 - une étape de distillation secondaire, par au moins deux colonnes auxiliaires, de chaque sous-mélange complexe du premier groupe et du deuxième groupe, les sous-mélanges complexes du premier groupe étant séparés par la méthode de distillation par balance de pression et les sous-mélanges complexes du deuxième groupe étant séparés, au moyen d'un solvant, par la méthode de distillation par
- 10 extraction.

Selon un deuxième aspect, l'invention a pour objet une installation pour la mise en œuvre du procédé selon le premier aspect remarquable en ce qu'elle comprend une unité de filtration membranaire comprenant au moins deux modules de filtration membranaire disposés en série.

- 15 De préférence, l'installation comprend en outre une unité de distillation comprenant :
- une ou plusieurs colonnes de distillation simple ; et/ou
 - une ou plusieurs colonnes configurées pour permettre la mise en œuvre d'une distillation avancée par extraction, et/ou
 - une ou plusieurs colonnes configurées pour permettre la mise en œuvre d'une
 - 20 distillation avancée par balance de pression.

De préférence, l'installation comprend en outre une unité de distillation comprenant :

- une ou plusieurs colonnes de distillation simple ; et
- une ou plusieurs colonnes configurées pour permettre la mise en œuvre d'une distillation avancée par extraction.

25 Présentation des figures

L'invention sera bien comprise et d'autres aspects et avantages apparaîtront clairement à la lecture de la description qui suit donnée en référence aux figures annexées et énumérées ci-dessous

[Fig.1] La figure 1 illustre un exemple de réalisation d'une installation selon l'invention.

- 30 [Fig.2] La figure 2 est la représentation d'un étage de membrane composite à couche mince avec un modèle d'écoulement dans les flux d'alimentation et de perméat.

[Fig.3] La figure 3 est un graphique illustrant la concentration de HFC+HFO dans le flux de perméat par rapport à la récupération de HFC+HFO en fonction de la pression d'alimentation (1-8 bars) et de la surface de la membrane. Chaque point de données représente une combinaison de pression d'alimentation et de surface de membrane. Débit d'alimentation = 10 kg h⁻¹. Épaisseur de la membrane = 2 µm. La composition de l'alimentation est de 90 % en poids de HFC + HFO et de 10 % en poids de HC (R600a + R290).

[Fig.4] La figure 4 est un graphique représentant la concentration de R32+R125 dans le flux de perméat contre la récupération de R32+R125 en fonction de la pression d'alimentation (1-8 bars) et de la surface de la membrane. Chaque point de données représente une combinaison de pression d'alimentation et de surface de membrane. Débit d'alimentation = 10 kg h⁻¹. Épaisseur de la membrane = 2 µm. La composition de l'alimentation est de 40 % en poids de R32, 40 % en poids de R125, 10 % en poids de R600a et 10 % en poids de R290.

[Fig.5] La figure 5 permet d'effectuer une comparaison de la purification HFC+HFO avec une étape et deux étapes : concentration en HFC+HFO dans le flux de perméat contre récupération en HFC+HFO en fonction de la pression d'alimentation (1-8 bars) et de la surface de la membrane. Chaque point de données représente une combinaison de pression d'alimentation et de surface de membrane. Débit d'alimentation = 10 kg h⁻¹. Épaisseur de la membrane = 2 µm. La composition de l'alimentation est de 90 % en poids de HFC + HFO et de 10 % en poids de HC (R600a + R290).

[Fig.6] La figure 6 permet d'effectuer une comparaison de la purification de R32+R125 avec une étape et deux étapes : concentration de R32+R125 dans le flux de perméat contre la récupération de R32+R125 en fonction de la pression d'alimentation (1-8 bar) et de la surface de la membrane. Chaque point de données représente une combinaison de pression d'alimentation et de surface de membrane. Débit d'alimentation = 10 kg h⁻¹. Épaisseur de la membrane = 2 µm. La composition de l'alimentation est de 40 % en poids de R32, 40 % en poids de R125, 10 % en poids de R600a et 10 % en poids de R290.

[Fig. 7] La figure 7 permet d'effectuer une comparaison de la purification de R227ea avec une étape et deux étapes : concentration de R227ea dans le flux de rétentat par rapport à la récupération de R227ea en fonction de la pression d'alimentation (1-4 bar) et de la surface de la membrane. Chaque point de données représente une combinaison de pression d'alimentation et de surface de membrane. Débit d'alimentation = 10 kg h⁻¹. Épaisseur de la membrane = 2 µm. La composition de l'alimentation est de 70 % en poids de R227ea, 20 % en poids de R1234ze et 10 % en poids de R134a.

Description détaillée

Dans la description qui suit, le terme « comprendre » est synonyme de « inclure » et n'est pas limitatif en ce qu'il autorise la présence d'autres éléments dans l'installation décrite ou d'autres étapes dans le procédé auquel il se rapporte. Il est entendu que le terme « comprendre » inclut les termes « consister en ». Au travers de la description, les différentes figures utilisent les mêmes signes de référence pour désigner des entités identiques ou similaires.

L'invention a pour objet un procédé de recyclage d'un mélange comprenant au moins un fluide fluoré et une installation pour la mise en œuvre d'un tel procédé. Le procédé et l'installation vont maintenant être décrits conjointement en référence à la figure 1.

- 10 Selon l'invention, le procédé de recyclage d'un mélange 1 comprenant au moins un fluide fluoré est remarquable en ce qu'il comprend :
- a) la fourniture, sous forme d'un flux initial 3, d'un mélange 1 comprenant au moins un fluide fluoré ; le mélange 1 comprenant un ou plusieurs composants chimiques fluorés (41, 43, 49, 51, 55) et un ou plusieurs contaminants choisis parmi un ou plusieurs hydrocarbures et/ou un ou plusieurs contaminants fluorés ; et
 - 15 b) la filtration membranaire du flux initial 3 de manière à obtenir un flux purifié 5 comprenant une teneur en contaminants inférieure à la teneur en contaminants du flux initial 3 et un flux enrichi en contaminants 33, ladite filtration membranaire comprenant au moins deux sous-étapes de filtration membranaire réalisées successivement ; et
 - 20 c) la récupération du flux purifié 5 et/ou du flux enrichi en contaminants 33 en vue de leur réutilisation et/ou de leur recyclage .

Dans un mode de réalisation, l'étape c) comprend la récupération du flux purifié 5 et/ou du flux enrichi en contaminants 33 en vue de leur réutilisation. En effet selon la composition du mélange initial, le flux purifié 5 et/ou le flux enrichi en contaminants 33 peuvent être récupérés et réutilisés tels quels (sans autre étape de séparation additionnelle ou de purification).

Dans un mode de réalisation préféré, l'étape c) comprend la récupération du flux purifié 5 en vue de son recyclage. Le recyclage du flux purifié 5 se fait par séparation et/ou purification des composants chimiques fluorés (41, 43, 49, 51, 55) contenus dans le flux purifié 5 par distillation.

Dans un mode de réalisation préféré, l'étape c) comprend la récupération du flux enrichi en contaminants 33 en vue de son recyclage. Le recyclage du flux enrichi en contaminants 33 se fait par séparation et/ou purification du ou des contaminants fluorés et/ou du ou des hydrocarbures contenus dans le flux enrichi en contaminants par distillation.

Selon un mode de réalisation, le procédé de recyclage d'un mélange 1 comprenant au moins un fluide fluoré est remarquable en ce qu'il comprend :

- 5 a) la fourniture, sous forme d'un flux initial 3, d'un mélange 1 comprenant au moins un fluide fluoré ; le mélange 1 comprenant un ou plusieurs composants chimiques fluorés (41, 43, 49, 51, 55) et un ou plusieurs hydrocarbures ; et
- b) la filtration membranaire du flux initial 3 de manière à obtenir un flux purifié 5 comprenant une teneur en hydrocarbures inférieure à la teneur en hydrocarbures du flux initial 3 ladite filtration membranaire comprenant au moins deux sous-étapes de filtration membranaire réalisées successivement ; et
- 10 c) la récupération du flux purifié et son recyclage

Selon un mode de réalisation, le procédé de recyclage d'un mélange 1 comprenant au moins un fluide fluoré est remarquable en ce qu'il comprend :

- 15 a) la fourniture, sous forme d'un flux initial 3, d'un mélange 1 comprenant au moins un fluide fluoré ; le mélange comprenant un ou plusieurs composants chimiques fluorés (41, 43, 49, 51, 55) et un ou plusieurs contaminants fluorés ; et
- b) la filtration membranaire du flux initial 3 de manière à obtenir un flux purifié 5 comprenant une teneur en contaminants inférieure à la teneur en contaminants du flux initial 3 et un flux enrichi en contaminants 33, ladite filtration membranaire comprenant
- 20 au moins deux sous-étapes de filtration membranaire réalisées successivement ; et
- c) la récupération du flux enrichi en contaminant 33 et son recyclage.

L'invention a également pour objet une installation pour la mise en œuvre du procédé, l'installation comprenant une unité de filtration membranaire 7 comprenant au moins deux

25 modules de filtration (9, 11).

De préférence, l'installation comprend en outre une unité de distillation 13 comprenant

- une ou plusieurs colonnes de distillation simple 15 ; et/ou
- une ou plusieurs colonnes (21, 23) configurées pour permettre la mise en œuvre d'une distillation avancée par extraction, et/ou
- 30 - une ou plusieurs colonnes (17, 19) configurées pour permettre la mise en œuvre d'une distillation avancée par balance de pression.

Plus préférentiellement, l'installation comprend en outre une unité de distillation 13 comprenant

- une ou plusieurs colonnes de distillation simple 15 ; et/ou

- une ou plusieurs colonnes (21, 23) configurées pour permettre la mise en œuvre d'une distillation avancée par extraction.

L'étape a) de fourniture d'un mélange comprenant au moins un fluide fluoré.

- 5 Selon l'invention, le flux initial 3 est un mélange 1 comprenant au moins un fluide fluoré ; le mélange comprenant un ou plusieurs composants chimiques fluorés (41, 43, 49, 51, 55) et un ou plusieurs contaminants choisis parmi un ou plusieurs hydrocarbures et/ou un ou plusieurs contaminants fluorés. De préférence, le flux initial 3 est un mélange 1 comprenant un ou plusieurs composants chimiques fluorés (41, 43, 49, 51, 55) et un ou plusieurs hydrocarbures.
- 10 De préférence, le flux initial 3 est un mélange 1 comprenant un ou plusieurs composants chimiques fluorés (41, 43, 49, 51, 55) et un ou plusieurs contaminants fluorés.

Selon l'invention, un contaminant fluoré est un fluide fluoré pouvant être séparé du mélange en ce qu'il est présent majoritairement dans le rétentat de filtration membranaire.

- 15 Selon l'invention, un composant chimique fluoré est un fluide fluoré pouvant être séparé du mélange en ce qu'il est présent majoritairement dans le perméat de filtration membranaire.

- 20 Les composants du mélange ont été préalablement utilisés pour permettre la mise en œuvre d'un cycle thermodynamique dans une pluralité de dispositifs thermodynamiques indépendants. On entend par dispositif thermodynamique, un dispositif de production de froid (tel qu'une chambre froide, un surgélateur ou un réfrigérateur), un dispositif de production de chaud (comme une pompe à chaleur), ou bien encore un propulseur d'aérosol par exemple. Les fluides fluorés ont été utilisés purs ou en mélanges, puis ils ont été récoltés dans des réservoirs de collecte distincts au cours d'une opération de récupération collective ou sélective.

- 25 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé comprend en outre une étape d'identification d'un ou plusieurs fluides fluorés dans le flux initial, cette étape étant réalisée avant l'étape b) de filtration membranaire. En particulier le procédé comprend une étape d'identification d'un ou plusieurs contaminants choisis parmi un ou plusieurs hydrocarbures et/ou un ou plusieurs contaminants fluorés dans le flux initial.

- 30 Par exemple, l'étape d'identification est une étape d'analyse qualitative et quantitative effectuée de préférence par analyse chromatographique et l'installation comprend en outre un dispositif d'identification, de préférence, un système d'analyse chromatographique.

Par exemple, le flux initial 3 comprend un ou plusieurs hydrocarbures choisis dans le groupe comprenant le méthane (R50), l'éthane (R170), le propane (R290), le butane (R600),

l'isobutane (R600a), le pentane (R601), l'isopentane (R601a) et le propène (R1270). De préférence, le flux initial 3 comprend du propane (R290) et/ou de l'isobutane (R600a). Dans le cadre de l'invention, le ou les hydrocarbures sont des contaminants en ce qu'ils sont présents majoritairement dans le rétentat.

- 5 Par exemple, le flux initial 3 comprend au moins un contaminant fluoré étant le 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (R227ea).

La teneur en contaminants du flux initial 3 est par exemple d'au moins 0.3 % en poids basé sur le poids total du flux initial ; de préférence, au moins 0.5 % en poids ; plus préférentiellement au moins 0.8 % en poids ; plus préférentiellement au moins 1.0 % en poids
10 ; plus préférentiellement au moins 5.0 % en poids et encore plus préférentiellement au moins 10.0 % en poids

Par exemple, la teneur en contaminants du flux initial 3 est comprise entre 0.3 et 70 % en poids basé sur le poids total du flux initial ; de préférence, entre 0.5 et 60 % en poids ; plus préférentiellement, entre 1.0 et 50 % en poids et plus préférentiellement entre 5.0 et 40 % en poids ; ou encore entre 6.0 et 30 % en poids.
15

Lorsque les contaminants comprennent ou consistent en des contaminants fluorés, la teneur en contaminants fluorés du flux initial 3 est par exemple d'au moins 0.3 % en poids basé sur le poids total du flux initial ; de préférence, au moins 0.5 % en poids ; plus préférentiellement au moins 0.8 % en poids ; plus préférentiellement au moins 1.0 % en poids ; plus
20 préférentiellement au moins 5.0 % en poids et encore plus préférentiellement au moins 10.0 % en poids.

Par exemple, la teneur en contaminants fluorés du flux initial 3 est comprise entre 0.3 et 70 % en poids basé sur le poids total du flux initial ; de préférence, entre 0.5 et 60 % en poids ; plus préférentiellement, entre 1.0 et 50 % en poids et plus préférentiellement entre 5.0 et 40 % en poids ; ou encore entre 6.0 et 30 % en poids.
25

Lorsque les contaminants comprennent ou consistent en des hydrocarbures, la teneur en hydrocarbures du flux initial 3 est par exemple d'au moins 0.3 % en poids basé sur le poids total du flux initial ; de préférence, au moins 0.5 % en poids ; plus préférentiellement au moins 0.8 % en poids ; plus préférentiellement au moins 1.0 % en poids ; plus préférentiellement au
30 moins 5.0 % en poids et encore plus préférentiellement au moins 10.0 % en poids.

Par exemple, la teneur en hydrocarbures du flux initial 3 est d'au plus 70 % en poids basé sur le poids total du flux initial ; de préférence, au plus 60 % en poids ; plus préférentiellement au plus 50 % en poids, plus préférentiellement au plus 40 % en poids ; plus préférentiellement au plus 30 % en poids ; et encore préférentiellement au plus 25 % en poids. Lorsque la teneur

en hydrocarbures est trop importante, par exemple lorsque le flux initial a une teneur en hydrocarbure supérieure à 40 % en poids basé sur le poids total du flux initial, il est possible de réaliser une sous-étape de dilution du flux initial avec un autre flux dépourvu d'hydrocarbures afin d'ajuster la teneur en hydrocarbures pour être égale ou inférieure à 5 40 %, de préférence inférieure à 30 % en poids. Une telle étape de dilution permet d'augmenter l'efficacité totale du procédé. Ainsi, l'étape a) peut comprendre une sous-étape d'ajustement de la teneur en hydrocarbures.

Par exemple, la teneur en hydrocarbures du flux initial 3 est comprise entre 0.3 et 70 % en poids basé sur le poids total du flux initial ; de préférence, entre 0.5 et 60 % en poids ; plus 10 préférentiellement, entre 1.0 et 50 % en poids et plus préférentiellement entre 5.0 et 40 % en poids ; ou encore entre 6.0 et 30 % en poids.

Par exemple, le flux initial 3 comprend un ou plusieurs fluides fluorés choisis parmi les hydrofluoro-carbures (HFC), les hydrochlorofluoro-carbures (HCFC), les hydrofluoro-oléfines (HFO), et les hydrochlorofluoro-oléfines (HCFO) ; plus préférentiellement, le flux initial 3 15 comprend un ou plusieurs hydrofluoro-carbures (HFC) et/ou un ou plusieurs hydrofluoro-oléfines (HFO).

Selon une mise en œuvre de l'invention, le flux initial 3 comprend au moins un composant chimique fluoré (41, 43, 49, 51, 55) et de préférence au moins deux composants chimiques fluorés (41, 43, 49, 51, 55) distincts.

20 Dans un mode de réalisation, le flux initial 3 comprend un ou plusieurs fluides fluorés de type hydrofluoro-carbures (HFC) choisis parmi le trifluorométhane (R23), le difluorométhane (R32), le pentafluoroéthane (R125), le 1,1,2,2-tétrafluoroéthane (R134), le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (R134a), le 1,1,1-trifluoroéthane (R143a), le 1,1-difluoroéthane (R152a), le 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (R227ea), le 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane (R236ea), le 1,1,1,3,3,3- 25 hexafluoropropane (R236fa), le trifluoropropane (R263), le difluoropropane (R272), le fluoropropane (R281), et le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (R365mfc).

De préférence, le flux initial 3 comprend un ou plusieurs fluides fluorés de type hydrofluoro-carbures (HFC) choisis parmi le difluorométhane (R32), le pentafluoroéthane (R125), le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (R134a), et le 1,1,1-trifluoroéthane (R143a). De préférence, le flux 30 initial 3 comprend un ou plusieurs fluides fluorés de type hydrofluoro-carbures (HFC) choisis parmi le difluorométhane (R32), le pentafluoroéthane (R125), et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (R134a). De préférence, le flux initial 3 comprend au moins un HFC étant du difluorométhane (R32) et/ou du pentafluoroéthane (R125).

Dans un mode de réalisation, le flux initial 3 comprend un ou plusieurs fluides fluorés de type hydrofluoro-oléfines (HFO) choisis parmi le cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butène (HFO-1336mzz-Z), le trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butène (HFO-1336mzz-E), le 2,3,3,3-Tétrafluoropropène (R1234yf) et le trans-1,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (R1234ze). De
5 préférence, le flux initial 3 comprend au moins un HFO étant du 2,3,3,3-Tétrafluoropropène (R1234yf) et/ou du trans-1,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (R1234ze).

Dans un mode de réalisation, le flux initial 3 comprend un ou plusieurs fluides fluorés de type hydrochlorofluoro-carbures (HCFC) choisis parmi le chlorodifluorométhane (R22), le chlorofluorométhane (R31), le 2,2-dichloro-1,1,1-trifluoroéthane (R123), le 1-chloro-1,2,2,2-
10 tétrafluoroéthane (R124), le 1-chloro-1,1,2,2-tétrafluoroéthane (R124a), le 1,1-dichloro-1-fluoroéthane (R141b), le 1-chloro-1,1-difluoroéthane (R142b), et le 1,3-dichloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropane (R225cb).

Dans un mode de réalisation, le flux initial 3 comprend une ou plusieurs fluides fluorés de type hydrochlorofluoro-oléfines (HCFO) choisis parmi le trans 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (R-1233zd(E)), le cis-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (R-1233zd(Z)), et le (Z)-1-Chloro-2, 3, 3, 3,-
15 Tetrafluoropropène (R-1224yd(Z)).

Par exemple, le flux initial 3 comprend un ou plusieurs fluides fluorés choisis parmi le difluorométhane (R32), le pentafluoroéthane (R125), le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (R134a), le 2,3,3,3-Tétrafluoropropène (R1234yf) et le trans-1,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (R1234ze).

20

La teneur en composants chimiques fluorés (41, 43, 49, 51, 55) du flux initial 3 est par exemple d'au moins 20 % en poids basé sur le poids total du flux initial 3 ; de préférence, au moins 30 % ou au moins 40 % en poids ; plus préférentiellement au moins 50 % en poids et plus préférentiellement au moins 60 % en poids.

25 Par exemple, la teneur en composants chimiques fluorés (41, 43, 49, 51, 55) du flux initial 3 est d'au plus 97 % en poids basé sur le poids total du flux initial ; de préférence, au plus 95 % en poids ; plus préférentiellement au plus 92 % en poids et plus préférentiellement au plus 90 % en poids.

30 Par exemple, la teneur en composants chimiques fluorés (41, 43, 49, 51, 55) du flux initial 3 est comprise entre 30 et 97 % en poids basé sur le poids total du flux initial ; de préférence, entre 40 et 95 % en poids ; plus préférentiellement, entre 50 et 92 % en poids et plus préférentiellement entre 60 et 90 % en poids.

Selon des modes de réalisation de l'invention, l'étape a) comprend au moins une sous étape de prétraitement du mélange de réfrigérants 1 pour obtenir le flux initial 3. Il est compris que la ou les sous-étapes de prétraitement sont réalisées avant l'étape b) de filtration membranaire au moyen d'une unité de prétraitement 25.

- 5 Par exemple, le mélange de fluides fluorés 1 peut être comprimé à des fins de stockage ou non. Lorsque le mélange de fluides fluorés 1 n'est pas comprimé l'étape a) comprend une sous-étape de compression dans une unité de compression 27. Dans un mode de réalisation de l'invention le flux initial 3 est comprimé de sorte à montrer une pression comprise entre 1 et 10 bars.
- 10 De préférence, avant d'entrer dans l'unité de filtration membranaire 7, le flux initial 3 subit une ou plusieurs sous-étape de prétraitement pour éliminer toute trace d'eau, d'huile et de particules pouvant endommager la surface de la membrane. Cette tâche peut être effectuée par une ou plusieurs filtres à coalescence (29, 31) placés en série, par exemple deux filtres à coalescence (29, 31) avec des cartouches de 0,1 μm et 0,01 μm , respectivement.
- 15 Alternativement, et selon un mode de réalisation non représenté, l'étape a) comprend une sous-étape de séchage du mélange de réfrigérants dans une unité de déshydratation. Avantageusement la sous-étape de déshydratation est conduite au moyen d'un tamis moléculaire. Par exemple, le mélange de réfrigérants ou une partie du mélange de réfrigérants 1 est comprimé de manière à provoquer la condensation d'au moins une partie de l'eau qu'il
- 20 contient pour produire un courant biphasique ayant des phases liquide et gazeuse. La phase gazeuse est introduite dans l'unité de déshydratation de manière à éliminer au moins une partie de l'eau qu'elle contient et à produire une phase gazeuse séchée.

Quel que soit le prétraitement choisi, l'homme du métier aura un avantage à ce que le flux initial 3 entrant dans l'unité de filtration membranaire 7 ait une teneur en eau d'au plus 10 ppm

25 en poids par rapport au poids total du flux initial.

Par exemple, l'étape a) comprend une sous-étape d'ajustement de la teneur en hydrocarbures du mélange réfrigérants 1 par mélange de différents flux de réfrigérants récoltés. En effet, lorsque que la teneur en contaminants par exemple en hydrocarbures est supérieure à 40 % en poids par rapport au poids total du flux initial, l'homme du métier aura un avantage à diluer

30 le flux initial avec un autre flux dépourvu d'hydrocarbures.

L'étape b) de filtration membranaire et l'unité de filtration membranaire

On aura compris que l'étape b) de filtration membranaire du flux initial 3 de manière à obtenir un flux purifié 5 comprenant une teneur en hydrocarbures inférieure à la teneur en hydrocarbures du flux initial 3, permet également d'obtenir un flux enrichi contaminants 33.

La séparation membranaire se fait dans une unité de filtration membranaire 7 comprenant au moins un module de filtration 9, et de préférence au moins deux modules de filtration (9, 11) disposés en série. Lorsque l'unité de filtration membranaire 7 comprend un seul module de filtration 9, la filtration est dite en un étage. Lorsque l'unité de filtration membranaire 7 comprend plusieurs modules de filtration (9, 11) disposés en série, la filtration est dite multi-étages. La figure 1 illustre le mode de réalisation dans lequel l'unité de filtration membranaire 7 comprend deux modules de filtration (9, 11) disposés en série.

Chaque module de filtration (9, 11) comprend une ou plusieurs membranes disposées en parallèles. La ou les membranes peuvent être uni-couche ou multicouches, de préférence avec au moins une couche sélective permettant la séparation des hydrocarbures. Deux flux de produit sortent d'un module de filtration (9, 11) : un flux de perméat (5, 35) (ou perméat) avec la partie du flux d'alimentation qui traverse la membrane, et le flux de rétentat (33, 37) (ou rétentat) qui contient la partie du flux d'alimentation qui ne traverse pas la membrane. Selon l'invention, le flux purifié est le perméat et le flux enrichi en contaminants (par exemple en hydrocarbures) hydrocarbures est le rétentat. Le rétentat peut ensuite être traité comme déchet (par exemple dans le cas d'un contaminant de type hydrocarbure) ou être purifié par recyclage en vue de sa réutilisation (par exemple dans le cas d'un contaminant fluoré est le 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (R227ea)). Ainsi, selon l'invention, le procédé peut en outre comprendre la récupération du rétentat de filtration obtenu à l'étape b) et le recyclage dudit rétentat. De préférence, le recyclage du rétentat peut se faire par distillation.

L'étape b) de filtration peut être une filtration à un étage comprenant une simple étape de filtration membranaire ou une filtration multi-étage dans laquelle une pluralité sous-étapes de filtration membranaires sont réalisées successivement.

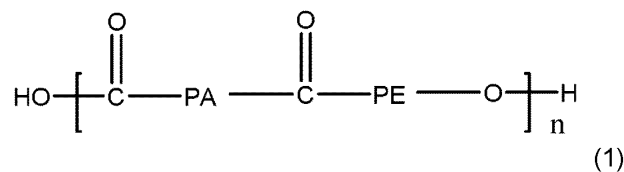
Selon l'invention, l'étape b) de filtration membranaire comprend au moins deux sous-étapes de filtration membranaire réalisées successivement. En effet, comme montré dans les exemples, la mise en œuvre d'une filtration multi-étages, c'est-à-dire dans laquelle plusieurs modules de filtration (9, 11) sont disposés en série, permet d'améliorer les performances de séparation des hydrocarbures.

Selon l'invention, la filtration membranaire est réalisée de sorte à ce que le ou les contaminants soient majoritairement dans le rétentat de filtration (33, 37). Chaque sous-étape de filtration générant un perméat et un rétentat, les sous-étapes de filtration en sus de la première sont réalisées sur le perméat de la sous-étape de filtration précédente. Dans le cas d'une filtration à deux étages, la deuxième sous-étape de filtration est effectuée sur le perméat 35 de la première sous-étape de filtration.

De préférence, le rétentat des sous-étapes de filtration en sus de la première est recyclé de sorte à être mélangé dans le flux initial 3. Dans le cas d'une filtration à deux étages, le rétentat 37 de la deuxième sous-étape de filtration est recyclé de sorte à être mélangé dans le flux initial 3.

- 5 De préférence, le rétentat 33 de la première sous-étape de filtration est déchargé pour être traité ultérieurement.

De préférence, la ou les membranes du ou des modules de filtration (9, 11) comprennent au moins une couche en un matériau choisi pour être un polyéthersulfone (PES), un polysulfone (PSU), un fluorure de polyvinylidène (PVDF), un copolymère à blocs polyethers et à blocs
 10 polyamide (PEBA), un polypropylène (PP), un acétate de cellulose (AC), un polytétrafluoroéthylène (PTFE), un polyphénylènesulfone sulfoné (sPPSU), acétate butyrate de cellulose (CAB), silsesquioxane oligomère polyédrique (POSS), ou un polydiméthylsiloxane (PDMS). Plus préférentiellement, la ou les membranes du ou des modules de filtration (9, 11) comprennent au moins une couche en un polymère ou un
 15 copolymère comprenant des unités répétitives d'un monomère d'oxyde de tétraméthylène, d'oxyde de propylène ou d'oxyde d'éthylène. Par exemple, le polymère ou copolymère comprend des motifs répétitifs selon la formule (1) :



dans lequel PA est un polyamide choisi parmi le polyamide 6, le polyamide 11 et le polyamide
 20 12, et PE est poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyde de tétraméthylène) ; de préférence, PA est le polyamide 6.

Selon une mise en œuvre préférée de l'invention, le matériau de la ou d'au moins une couche de la membrane de filtration est choisi pour être un copolymère à blocs polyéthers et à blocs polyamide (PEBA). De préférence, le bloc polyamide comprend au moins un polyamide choisi
 25 parmi le polyamide 6, le polyamide 11 et le polyamide 12 ; de préférence, le polyamide 6.

De manière connue, les copolymères à blocs polyamide (PA) et à blocs polyéther (PE) résultent de la copolycondensation de blocs polyamide à extrémités réactives avec des blocs polyéther à extrémités réactives. Par exemple, on peut faire réagir :

- du polyéther diol, et un polyamide diacide carboxylique
- 30 - de la polyétherdiamine et un polyamide diacide carboxylique,
- du polyétherdiol et un polyamide diamine.

Le document FR 2 273 021 décrit de tels copolymères formés de blocs polyamide et de blocs polyéther, les blocs polyamide et les blocs polyéther étant reliés par une fonction ester. Ces produits sont vendus sous le nom commercial PEBAX® par la société ARKEMA. Un exemple de PEBA utilisable dans le cadre de l'invention sont les PEBAX® 1074, PEBAX® 2533, et
5 PEBAX® 1657, disponibles commercialement auprès de la société ARKEMA.

Ainsi, selon un mode de mise en œuvre préféré, l'étape b) de filtration membranaire comprend au moins une sous-étape de filtration au moyen d'une membrane comprenant au moins une couche en un matériau choisi parmi un polyéthersulfone (PES), un polysulfone (PSU), un fluorure de polyvinylidène (PVDF), un copolymère à blocs polyéthers et à blocs polyamide
10 (PEBA), un polypropylène (PP), un acétate de cellulose (AC), un polytétrafluoroéthylène (PTFE), un polyphénylènesulfone sulfoné (sPPSU), acétate butyrate de cellulose (CAB), silsesquioxane oligomère polyédrique (POSS), ou un polydiméthylsiloxane (PDMS). De préférence l'étape b) de filtration membranaire comprend au moins une sous-étape de filtration au moyen d'une membrane comprenant au moins une couche en un matériau choisi
15 pour être un copolymère à blocs polyéthers et à blocs polyamide (PEBA) et/ou un polyéthersulfone (PES).

Par exemple, l'étape b) de filtration membranaire comprend au moins une sous-étape de filtration au moyen d'une membrane multicouche comprenant une couche en matériau copolymère à blocs polyéthers et à blocs polyamide (PEBA), et une couche en
20 polyéthersulfone (PES).

De préférence, l'étape b) est conduite de manière à obtenir une teneur en hydrocarbures inférieure à 5.0 % en poids par rapport au poids total du flux purifié 5 ; préférentiellement inférieure ou égale à 4.0 % en poids, plus préférentiellement inférieure ou égale à 3.0 % en poids ; et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 2.5 % en poids.

25 Par exemple, le flux purifié comprend une teneur en hydrocarbures comprise entre 0.01 % et moins de 5.0 % en poids par rapport au poids total du flux purifié 5 ; de préférence, entre 0.01 et 4.0 % en poids, de préférence encore entre 0.01 et 3.0 % en poids ; plus préférentiellement entre 0.01 et 2.5 % en poids.

L'étape c) de recyclage

30 L'étape de recyclage c) est réalisée sur le flux purifié 5 et/ou du flux enrichi en contaminants 33. De préférence, lorsque le flux initial 3 comprend un ou plusieurs contaminants fluorés une étape de recyclage est effectuée sur le flux enrichi en contaminants 33. De préférence, lorsque le flux initial 3 comprend un ou plusieurs hydrocarbures, une étape de recyclage est effectuée sur le flux purifié 5.

Selon un mode de réalisation préféré, le flux initial 3 comprend un seul composant chimique fluoré (41, 43, 49, 51, 55) et un ou plusieurs hydrocarbures, et l'étape c) de recyclage est effectuée sur le flux purifié et est une étape de purification dudit composant chimique fluoré (41, 43, 49, 51, 55). Cette purification peut se faire par tous moyens, de préférence elle se fait
5 par distillation.

Selon un mode de réalisation préféré, le flux initial 3 comprend au moins deux composants chimiques fluorés (41, 43, 49, 51, 55) et un ou plusieurs hydrocarbures, et l'étape c) de recyclage est au moins effectuée sur le flux purifié et comprend au moins une étape de séparation des composants chimiques fluorés (41, 43, 49, 51, 55). Cette séparation peut se
10 faire par tous moyens, de préférence elle se fait par distillation. De préférence, chaque étape de séparation permettant l'isolement d'un composant chimique fluoré, ou au moins une de ces étapes de séparation, est suivie d'une étape de purification du composant chimique fluoré qui a été isolé.

Selon un mode de réalisation préféré, le flux initial 3 comprend au moins un composant chimique fluoré (41, 43, 49, 51, 55) et un ou plusieurs contaminants fluorés, et l'étape c)
15 comprend recyclage du flux purifié 5 et/ou du flux enrichi en contaminants 33. Le recyclage de chaque flux pouvant être une étape de purification ou de séparation du ou des contaminants fluorés et du ou des composants chimiques fluorés.

Selon l'invention, un contaminant fluoré est un réfrigérant fluoré pouvant être séparé du mélange de réfrigérants en ce qu'il est présent majoritairement dans le rétentat de filtration
20 membranaire.

Selon l'invention, un composant chimique fluoré est un réfrigérant fluoré pouvant être séparé du mélange de réfrigérants en ce qu'il est présent majoritairement dans le perméat de filtration membranaire.

25 Les procédés de séparation de réfrigérants fluorés par distillation sont connus de l'homme du métier. Dans le cas de mélanges zéotropiques, il est possible de séparer les différents composants par un procédé de distillation simple employant des colonnes de distillation simple.

Dans le cas de mélanges azéotropiques ou pseudo-azéotropiques, deux procédés de distillation avancée sont connus : par balance de pression (connue sous l'appellation «
30 pressure swing » en langue anglaise), et par extraction au moyen d'un agent entraîneur, dit solvant 45.

Selon une mise en œuvre de l'invention, le flux purifié 5 est un mélange azéotropique et l'étape c) est une étape de séparation d'un mélange de composants chimiques fluorés (41, 43, 49,

51, 55) et/ou de contaminants fluorés comprenant une ou plusieurs sous-étapes de distillation choisie parmi :

- une sous-étape de distillation simple sur colonne de distillation simple 15,
- une sous-étape distillation par balance de pression au moyen de colonnes de distillation auxiliaires (17, 19), et
- une sous-étape de distillation par extraction u moyen de colonnes de distillation auxiliaires (21, 23).

De préférence, le flux purifié 5 est un mélange azéotropique et l'étape c) est une étape de séparation d'un mélange de composants chimiques fluorés (41, 43, 49, 51, 55) et/ou de contaminants fluorés comprenant comprend au moins une sous-étape de distillation simple et une ou plusieurs sous-étapes de distillation avancée choisies parmi :

- une sous-étape distillation par balance de pression, et
- une sous-étape de distillation par extraction.

Les méthodes de distillation par balance de pression sont connues de l'homme du métier et mettent en œuvre deux colonnes de distillation (17, 19) fonctionnant sous des pressions différentes.

Plus précisément, un sous-mélange complexe 39 évolue successivement, en circuit continu dans deux colonnes (17, 19) réglées à des pressions différentes. Chaque colonne (17, 19) a pour rôle de séparer l'un des composants (41, 43) du sous-mélange complexe 39 suivant la pression à laquelle elle est réglée.

Dans la première colonne de distillation 17, qui est principalement utilisée à une pression faible (P1), un des deux composants 41 peut être retiré au fond de la colonne 17, tandis que l'azéotrope est éliminé en tête de colonne et est introduit dans la seconde colonne 19 qui fonctionne à plus haute pression (P2) ce qui fait disparaître le mélange azéotrope. Dans la seconde colonne 19, le second composé 43 peut être retiré du fond, tandis qu'un mélange azéotrope 57 est formé dans le haut. Ce dernier a de nouveau une composition significativement différente de celle du sous-mélange 39. Ce mélange azéotrope 57 est réintroduit dans la première colonne 17.

La distillation extractive utilise un solvant 45, appelé agent d'entraînement, qui augmente la volatilité de l'un des composants ou modifie fortement les coefficients d'activité des substances à séparer dans des directions différentes et donc le facteur de séparation devient nettement différent de 1 (1 = azéotrope). Deux colonnes (21, 23) sont utilisées. Habituellement, le solvant 45 est alimenté près du haut de la première colonne 21 (appelée colonne d'extraction) et le sous-mélange complexe 47 à séparer est introduit dans une zone inférieure de cette colonne 21 afin d'obtenir le meilleur mélange possible. Le solvant 45 peut

être retiré par le bas de cette même colonne 21 avec l'une 51 des substances à séparer. La seconde colonne 23 (appelée colonne de régénération) est utilisée pour séparer (régénérer) le solvant 45 et isoler le composé chimique fluoré 51 à extraire.

Un tel procédé de séparation d'un mélange complexe de composants chimiques fluorés (41, 43, 49, 51, 55) est connu de l'homme du métier et est décrit par exemple dans le document FR3115036. Ainsi, de préférence l'étape c) de séparation par distillation comprend la mise en œuvre dudit procédé.

De préférence, le flux purifié 5 est mélange complexe de composants chimiques fluorés (41, 43, 49, 51, 55), et l'étape c) comprend :

- 10 - une sous-étape d'identification dans le flux purifié 5 d'au moins deux sous-mélanges (39, 47, 53), chaque sous-mélange étant un sous-mélange simple 53 comprenant un unique composant chimique fluoré 55 ou un sous-mélange complexe (39, 47) comprenant une combinaison de composants chimiques fluorés (41, 43, 48, 51),
15 chaque sous-mélange complexe (39, 47) étant associé soit à un premier groupe de distillation secondaire par une méthode de distillation par balance de pression, soit à un deuxième groupe de distillation secondaire par une méthode de distillation par extraction,
- une étape de distillation primaire, au moyen d'une colonne de distillation simple 15, de manière à séparer chaque sous-mélange (39, 47, 53) identifié, et
- 20 - une étape de distillation secondaire, au moyen d'au moins deux colonnes auxiliaires d'extraction, de chaque sous-mélange complexe (39, 47) du premier groupe et du deuxième groupe, dans laquelle les sous-mélanges complexes 39 du premier groupe étant séparés par la méthode de distillation par balance de pression et les sous-mélanges complexes 47 du deuxième groupe étant séparés, au moyen d'un solvant
25 45, par la méthode de distillation par extraction.

Selon une mise en œuvre de l'invention, les mêmes colonnes auxiliaires peuvent réaliser successivement les opérations de distillation par balance de pression et de distillation par extraction. Une telle configuration est avantageuse en ce qu'elle permet de réduire le nombre de colonnes de l'installation et donc les coûts associés.

- 30 De manière préférée, le solvant 45 est choisi parmi les solvants suivants : le n-pentane, le dichlorométhane, la Methyl isobutyl ketone (MIBK), la Methyl ethyl ketone (MEK), la heptanone, la pentanone, la cyclohexanone et le diméthylether. De préférence, le composé utilisé est la Methyl isobutyl ketone (MIBK). Un tel solvant permet avantageusement de
35 distillation avancée et la récupération du composant chimique.

De manière préférée, plusieurs étapes de distillation secondaire sont réalisées successivement pour chaque sous-mélange complexe (39, 47) du premier groupe et du deuxième groupe.

Eventuellement, la séparation d'un composant chimique fluoré 55 d'un sous-mélange simple 53 comprend une étape de purification effectuée sur ledit sous-mélange simple 53.

Lorsque l'étape c) comprend à la fois des sous-étapes de distillation primaire et secondaire, l'installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention comprend une unité de distillation 13 comprenant une ou plusieurs colonnes de distillation simple 15 ; de préférence, l'unité de distillation 13 comprend en outre au moins deux colonnes auxiliaires (17, 19, 21, 23) configurées pour permettre la mise en œuvre d'une distillation avancée par extraction, et/ou d'une distillation avancée par balance de pression.

Une procédure similaire à celle effectuée sur le flux purifié peut être effectuée sur le flux enrichi lorsqu'il comprend un ou plusieurs contaminants fluorés.

De préférence, l'installation comprend :

- 15 - une colonne de distillation simple 15 configurée pour recevoir le flux purifié 5 et mettre en œuvre une distillation primaire, de manière à séparer le flux purifié 5 en au moins deux sous-mélanges,
- un calculateur électronique configuré pour :
 - 20 • identifier dans le mélange chimique les différents sous-mélanges (39, 47, 53), chaque sous-mélange étant un sous-mélange simple 53 comprenant un unique composant chimique 55 ou un sous-mélange complexe (39, 47) comprenant une combinaison de composants chimiques (41, 43, 49, 51),
 - 25 • associer chaque sous-mélange complexe (39, 47) soit à un premier groupe de distillation secondaire par une méthode de balance de pression, soit à un deuxième groupe de distillation secondaire par une méthode de distillation par extraction,
 - au moins deux colonnes auxiliaires (17, 19, 21, 23), configurées pour mettre en œuvre une distillation secondaire et pour permettre une distillation par extraction au moyen d'un entraîneur, et/ou une distillation par balance de pression, de manière à séparer
 - 30 tous les composants chimiques (41, 43, 49, 51) de chaque sous-mélange (39, 47).

De préférence, deux colonnes auxiliaires sont configurées pour mettre en œuvre une distillation secondaire et pour permettre de réaliser successivement une distillation par extraction au moyen d'un entraîneur, puis une distillation par balance de pression, de manière à séparer tous les composants chimiques de chaque sous-mélange

Exemples

Example 1 : choix de la membrane et des mélanges de réfrigérants

Les résultats présentés dans les exemples ci-dessous ont été obtenus à l'aide d'un logiciel de simulation basé sur des données expérimentales idéales (non compétitives) de perméabilité et de sélectivité obtenues à l'échelle du laboratoire.

Le matériau de la membrane utilisé dans ce projet est un copolymère à blocs polyéthers et à blocs polyamide, à savoir un élastomère thermoplastique composé d'unités flexibles de poly(oxyde d'éthylène) (PEO, 60 % en poids) et de segments durs vitreux de polyamide 6 (PA6, 40 % en poids)). Les segments de polyamide confèrent une résistance mécanique au polymère et évitent la cristallisation du PEO, donnant ainsi un matériau polymère avec de bonnes propriétés filmogènes et une perméabilité aux gaz élevée. L'épaisseur de la membrane est de 2 µm.

L'analyse des résultats expérimentaux concernant les propriétés de perméation pure de 7 HFC et HFO et 2 hydrocarbures à travers la membrane polymère a conduit à la définition de deux mélanges de réfrigérants M1 et M2 dont la composition est donnée dans le tableau 1. Un mélange de réfrigérants fluorés est également indiqué en M3.

Tableau 1 : composition des différents mélanges de réfrigérants en pourcentage massiques par rapport au poids total du mélange

Réfrigérant (% poids)	M1	M2	M3
R32	16	40	-
R125	26	40	-
R134a	21	-	10
R1234yf	20	-	-
R1234ze	7	-	20
R227ea	-	-	70
R600a	5	10	-
R290	5	10	-

Le mélange M1 est contient des HFC, des HFO et des hydrocarbures. C'est un mélange de type R448A dans lequel 10% en poids de R32 a été remplacé par des hydrocarbures.

Le mélange M2 contient des HFC et des hydrocarbures. C'est un mélange de type R410A dans lequel 20% en poids des HFC a été remplacé par des hydrocarbures.

Le mélange M3 contient un contaminant fluoré de type HFC le 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (R227ea).

5 Les HFC

- R32 : difluorométhane
- R125 : pentafluoroéthane
- R134a : 1,1,1,2-tétrafluoroéthane
- R227ea 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane

10 Les HFO

- R1234yf : 2,3,3,3-Tétrafluoropropène
- R1234ze : trans-1,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene

Les hydrocarbures

- R600a : isobutane
- 15 - R290 : propane

Exemple 2 : procédé mettant en œuvre une unité de séparation membranaire à un étage et des hydrocarbures

L'étape de séparation membranaire est conduite à une température de 25°C et sous une pression maximale de 8.0 bars.

- 20 Le modèle mathématique pour une unité de séparation membranaire a été construit en tenant compte des hypothèses suivantes :

- La perméabilité aux gaz à travers la couche dense membranaire est décrite par le mécanisme solution-diffusion, ce qui signifie que le coefficient de perméabilité (P) est défini comme le produit du coefficient de sorption (S) et du coefficient de diffusion (D).

25
$$P = D \cdot S \quad (1)$$

où S est un terme d'équilibre lié à la concentration d'un composant dans la phase polymère, et D est un terme cinétique lié au mouvement moléculaire du composant perméable à travers la membrane.

- Le transport de gaz à travers une barrière sélective dense est régi par l'expression
- 30 suivante.

$$J_i = \frac{P_i}{\delta} (p_{R,i} - p_{P,i}) \tag{2}$$

où J_i est le flux molaire du composant i , P_i est le coefficient de perméabilité au gaz, δ l'épaisseur de la membrane et $p_{R,i}$ et $p_{P,i}$ sont la pression partielle du composant de part et d'autre de la membrane.

- 5
- La perméabilité au gaz est indépendante de la composition de l'alimentation (perméabilité au gaz idéale), c'est-à-dire que les résultats des simulations ne tiennent pas compte des effets concurrentiels plausibles résultant de l'alimentation de la membrane avec des mélanges gazeux.
- La perméabilité au gaz dépend de la pression. Les données de perméabilité de chaque
- 10
- HFC, HFO et HC ont été décrites en fonction du gradient de pression appliqué à travers la membrane (Δp_i) suivant une fonction exponentielle.

$$P_i = P_{0,i} \cdot e^{m \cdot \Delta p_i} \tag{3}$$

où $P_{0,i}$ est un facteur préexponentiel et m est une constante qui fournit des informations sur l'influence de la pression sur la perméabilité au gaz. Un résumé des valeurs des paramètres ajustés pour chaque gaz est fourni dans le tableau 2.

- 15
- Le modèle de concentration d'écoulement piston est développé à la fois dans le gaz d'alimentation et le gaz de perméation circulant à travers les canaux des deux côtés de la membrane.
- Pertes de charge négligeables de la phase gazeuse le long du côté alimentation.
- 20
- Fonctionnement isotherme.

Tableau 2 : Paramètres d'ajustement exponentiel à Eq. (3) des HFC, HFO et HC.

Paramètres	R32	R134a	R125	R143a	R227ea	R1234yf	R1234ze
$P_{0,i}$ (barrer)	110.78	58.02	15.10	8.22	4.54	8.25	26.24
m (bar-1)	0.1375	0.2366	0.1686	0.0766	0.484	0.1254	0.2676
Paramètres	R290			R600a			
$P_{0,i}$ (barrer)	7.02			3.95			
m (bar-1)	0.066			0.193			

Le diagramme schématique du processus de séparation des gaz à travers une membrane composite à couche mince plate est présenté à la figure 2.

- 25
- Les bilans de masse différentiels autour de chaque composant dans une tranche de longueur dz sont dérivés comme suit,

$$dF_i^F(z) = -J_i(z) \cdot dA, \quad \forall i; \forall z \tag{4}$$

$$dF_i^P(z) = J_i(z) \cdot dA, \quad \forall i; \forall z \tag{5}$$

où F_i est le débit molaire du composant i , A est la surface de la membrane et z est la position axiale le long de la longueur du module. De plus, le flux transmembranaire de chaque composant (J_i) a été défini dans l'Eq. 2. Le modèle mathématique proposé est donc formé par le système des équations (2), (3), (4) et (5).

Performances du processus de séparation

La performance du processus de séparation est évaluée en termes de pureté du produit et de récupération du produit dans le flux d'intérêt (soit le rétentat, soit le perméat, selon l'étude de cas). Dans chaque étude de cas, la récupération du produit est définie par Eq. (6) et la pureté est donnée par la concentration massique du/des composant(s) cible(s) dans le flux de produit.

$$\text{Product recovery} = \frac{\text{Flow rate of component } i \text{ in product stream}}{\text{Feed flowrate of component } i} \tag{6}$$

Filtration du mélange M1

La figure 3 représente la concentration de HFC+HFO dans le flux de perméat par rapport à la récupération de HFC+HFO en fonction de la pression d'alimentation (1-8 bar) et de la surface de la membrane pour le mélange 1. Chaque point de données représente une combinaison de pression d'alimentation et de surface de membrane. Débit d'alimentation = 10 kg.h⁻¹. Épaisseur de la membrane = 2 µm. La composition de l'alimentation est de 90 % en poids de HFC + HFO et de 10 % en poids de HC (R600a + R290).

Le tableau 3 illustre un exemple des performances de séparation de la membrane pour le mélange M1

Tableau 3

	M1	rétentat	perméat
Débit (kg/h)	10	4.2	5.8
Pression (bar)	3.7	3.7	1.01
Réfrigérant (% poids)			

R32	16	7.05	22.5
R125	26	29.86	23.2
R134a	21	11.16	28.2
R1234yf	20	30.98	12.0
R1234ze	7	5.97	7.8
R290	5	8.38	2.5
R600a	5	6.60	3.8

Comme on peut le voir, la récupération et la pureté des HFC+HFO sont respectivement de 60,4 % en poids (dans le rétentat) et 93,7 % en poids (dans le perméat). Ces spécifications de produit sont obtenues avec une pression d'alimentation de 3,7 bars et un module membranaire de 17 m² de surface de perméation.

Filtration du mélange M2

La figure 4 représente la concentration de R32+R125 dans le flux de perméat par rapport à la récupération de R32+R125 en fonction de la pression d'alimentation (1-8 bar) et de la surface de la membrane. Chaque point de données représente une combinaison de pression d'alimentation et de surface de membrane. Débit d'alimentation = 10 kg h⁻¹. Épaisseur de la membrane = 2 µm. La composition de l'alimentation est de 40 % en poids de R32, 40 % en poids de R125, 10 % en poids de R600a et 10 % en poids de R290.

Le tableau 4 illustre un exemple des performances de séparation de la membrane pour le mélange M2 (surface membranaire : 5.1 m²)

Tableau 4

	M2	rétentat	perméat
Débit (kg/h)	10	4.8	5.2
Pression (bar)	7.4	7.4	1.01
Réfrigérant (% poids)			
R32	40	12.7	65.0
R125	40	51.4	29.5
R290	10	17.4	3.3
R600a	10	18.5	2.2

Comme on peut le voir, la teneur en HC dans le flux de produit peut être réduit de 20 % en poids à 5,5 % en poids avec une unité à membrane à un étage de 5 m² de surface de

perméation appliquant une pression d'alimentation de 7,4 bars. La récupération et la pureté du R32+R125 sont respectivement de 61,4 % et 94,5 % en poids

Le tableau 5 illustre un autre exemple des performances de séparation de la membrane pour le mélange M2 (surface membranaire : 17 m²)

5 Tableau 5

	M2	rétentat	perméat
Débit (kg/h)	10	4.8	5.2
Pression (bar)	3.6	3.6	1.01
Réfrigérant (% poids)			
R32	40	18.9	59.4
R125	40	47.4	33.2
R290	10	16.0	4.5
R600a	10	17.7	2.9

Dans ce cas, une pression beaucoup plus faible de 3,6 bars doit être appliquée afin d'atteindre une récupération R32+R125 et une pureté de 60.2 % et 92.6 % en poids, respectivement

Exemple 3 : procédé mettant en œuvre une unité de séparation membranaire à 2 étages et des hydrocarbures

10 Dans la conception à deux étages, le perméat de la première unité à membrane est généralement recomprimé et envoyé vers une seconde unité à membrane, où une séparation supplémentaire est effectuée. Le perméat final est ensuite enrichi deux fois. De plus, comme le volume de gaz traité par l'unité membranaire du deuxième étage est plus petit que dans le premier étage, la surface membranaire du deuxième étage est plus petite et la puissance de compression nécessaire n'augmente pas significativement par rapport au procédé en une

15 étape.

Filtration du mélange M1

La figure 5 permet de faire une comparaison de la purification des HFC+HFO avec une étape et deux étapes. Elle illustre la concentration en HFC+HFO dans le flux de perméat par rapport à la récupération en HFC+HFO en fonction de la pression d'alimentation (1-8 bar) et de la surface de la membrane. Chaque point de données représente une combinaison de pression d'alimentation et de surface de membrane. Débit d'alimentation = 10 kg h⁻¹. Épaisseur de la membrane = 2 µm. La composition de l'alimentation est de 90 % en poids de HFC + HFO et

20 de 10 % en poids de HC (R600a + R290).

25

Comme on peut le voir, cette configuration améliore les spécifications du produit par rapport au procédé en une seule étape, car elle permettrait de réduire la présence de HC dans le flux de perméat des 10 % en poids initiaux à une faible concentration en hydrocarbures (< 2 % en poids) avec des récupérations de HFC+HFO autour de 60 %.

- 5 Une représentation schématique d'une unité de séparation membranaire à deux étages est donnée en figure 1. L'unité comprend deux modules de filtration montés en série, le premier module ayant une surface membranaire de 57 m² et le second module ayant une surface membranaire de 5 m². Le flux initial alimente seul le premier module dans un premier temps puis, dès que disponible, le rétentat du second module est recyclé à l'entrée du premier module, s'ajoutant au flux initial et modifiant donc la composition du flux entrant dans le premier module. Les résultats donnés dans le tableau 6 illustrent une situation à l'équilibre.
- 10

Tableau 6

	M1 Flux initial	Flux dans le 1 ^{er} module (= flux initial + flux recyclé)	Rétentat du 1 ^{er} module	Perméat du 1 ^{er} module (après recom- pression)	Rétentat du 2 ^{ème} module (= flux recyclé)	Perméat du 2 ^{ème} module
Débit (kg/h)	10	23.6	3.7	19.9	13.6	6.3
Pression (bar)	3.7	7.8	4.8	8	8	1.01
Réfrigérant (% poids)						
R32	16	10.1	2.9	11.5	5.8	23.8
R125	26	32.7	25.1	34.1	37.6	26.6
R134a	21	16.0	5.0	18.1	12.4	30.5
R1234yf	20	23.9	39.3	21.0	26.8	8.4
R1234ze	7	8.1	3.7	8.9	8.9	9.0
R290	5	5.3	11.3	4.1	5.4	1.3
R600a	5	3.9	12.7	2.3	3.1	0.4

- Comme on peut le voir, il est possible d'atteindre une pureté cible HFC+HFO de 98,3 % en poids avec une récupération de 68,8 %. Les spécifications de ce produit sont obtenues avec une pression d'alimentation de 4,8 bars au premier étage et de 8 bars au deuxième étage, et avec des modules de 57 m² et 5 m² de surface membranaire.
- 15

La teneur du flux initial en hydrocarbures de 10 % en poids est inférieure à 2 % en poids dans le second perméat (soit une diminution d'un facteur 5).

Filtration du mélange M2

La figure 6 permet une comparaison de la purification R32+R125 avec une étape et deux étapes. Elle illustre la concentration de R32+R125 dans le flux de perméat contre la récupération de R32+R125 en fonction de la pression d'alimentation (1-8 bar) et de la surface de la membrane. Chaque point de données représente une combinaison de pression d'alimentation et de surface de membrane. Débit d'alimentation = 10 kg h⁻¹. Épaisseur de la membrane = 2 µm. La composition de l'alimentation est de 40 % en poids de R32, 40 % en poids de R125, 10 % en poids de R600a et 10 % en poids de R290.

Le procédé illustré en figure 7 avec recyclage du deuxième rétentat dans le flux d'alimentation du premier module est également suivi, avec la différence que la surface membranaire est de 80 m² dans le premier module et de 5 m² dans le second module de filtration. Les résultats de la situation à l'équilibre sont donnés dans le tableau 7.

Tableau 7

	M2 Flux initial	Flux dans le 1 ^{er} module (= flux initial + flux recyclé)	Rétentat du 1 ^{er} module	Perméat du 1 ^{er} module (après recom- pression)	Rétentat du 2 ^{ème} module (= flux recyclé)	Perméat du 2 ^{ème} module
Débit (kg/h)	10	22.3	4.7	17.6	12.3	5.3
Pression (bar)	3.5	3.5	3.5	6.0	6.0	1.01
Réfrigérant (% poids)						
R32	40	29.5	11.5	34.34	21.0	65.3
R125	40	53.3	48.3	54.73	64.2	32.6
R290	10	9.7	19.5	7.02	9.4	1.6
R600a	10	7.5	20.7	3.91	5.4	0.5

Comme on peut le voir, l'étape de filtration à deux étapes réduit la présence de HC des 20 % en poids initiaux à environ 2 % en poids (soit une diminution d'un facteur 10) et atteint un niveau de récupération plus élevé (65 %) que la séparation en une seule étape. Cette séparation est réalisée avec deux unités membranaires de 80 et 5 m², respectivement. La récupération et la pureté du R32+R125 sont respectivement de 64,8 % et 97,9 % en poids.

Exemple 4 : procédé mettant en œuvre une unité de séparation membranaire à 2 étages et un contaminant fluoré.

Dans la conception à deux étages, le perméat de la première unité à membrane est généralement recomprimé et envoyé vers une seconde unité à membrane, où une séparation supplémentaire est effectuée. Le perméat final est ensuite enrichi deux fois. De plus, comme le volume de gaz traité par l'unité membranaire du deuxième étage est plus petit que dans le premier étage, la surface membranaire du deuxième étage est plus petite et la puissance de compression nécessaire n'augmente pas significativement par rapport au procédé en une étape. Lorsque le contaminant est un contaminant fluoré, il peut être intéressant d'isoler ce composé chimique fluoré qualifié de contaminant pour le recycler également.

Filtration du mélange M3

La figure 7 permet une comparaison de la séparation du composé chimique fluoré R227ea avec une étape et deux étapes. Elle illustre la concentration du R227ea dans le flux de perméat contre la récupération de R227ea en fonction de la pression d'alimentation (1-4 bar) et de la surface de la membrane. Chaque point de données représente une combinaison de pression d'alimentation et de surface de membrane. Débit d'alimentation = 10 kg h⁻¹. Épaisseur de la membrane = 2 µm. La composition de l'alimentation est de 70 % en poids de R227ea, 20 % en poids de R1234ze et 10 % en poids de R134a.

Le procédé illustré en figure 5 avec recyclage du deuxième rétentat dans le flux d'alimentation du premier module est également suivi, avec la différence que la surface membranaire est de 15.3 m² dans le premier module et de 21.8 m² dans le second module de filtration. Les résultats de la situation à l'équilibre sont donnés dans le tableau 8.

Tableau 8

	M2 Flux initial	Flux dans le 1 ^{er} module (= flux initial + flux recyclé)	Rétentat du 1 ^{er} module	Perméat du 1 ^{er} module	Rétentat du 2 ^{ème} module (= flux recyclé)	Perméat du 2 ^{ème} module
Débit (kg/h)	10	15.7	11.3	4.4	5.6	5.7
Pression (bar)	3.0	3.0	3.0	1.01	3.0	1.01
Réfrigérant (% poids)						
R227a	70	68.9	75.9	50.9	84.97	67.0

R134a	20	20.5	14.9	34.8	8.47	21.3
R1234ze	10	10.6	9.2	14.3	6.56	11.7

Comme on peut le voir, l'étape de filtration à deux étages permet une récupération du contaminant chimique fluoré R227ea dans les premier et second rétentats à 68% et 85 % respectivement. Ce contaminant peut ensuite être purifié puis recyclé.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de recyclage d'un mélange (1) comprenant au moins un fluide fluoré caractérisé en ce qu'il comprend :
 - 5 a) la fourniture, sous forme d'un flux initial (3), d'un mélange (1) comprenant au moins un fluide fluoré ; le mélange comprenant un ou plusieurs composants chimiques fluorés (41, 43, 49, 51, 55) et un ou plusieurs contaminants choisis parmi un ou plusieurs hydrocarbures et/ou un ou plusieurs contaminants fluorés ;
 - b) la filtration membranaire du flux initial (3) de manière à obtenir un flux purifié (5)
10 comprenant une teneur en contaminants inférieure à la teneur en contaminants du flux initial (3) et un flux enrichi en contaminants (33) ; ladite filtration membranaire comprenant au moins deux sous-étapes de filtration membranaire réalisées successivement ; et
 - c) la récupération du flux purifié (5) et/ou du flux enrichi en contaminants (33) en vue
15 de leur réutilisation et/ou de leur recyclage.
2. Le procédé de recyclage selon la revendication 1 caractérisé en ce que le flux initial (3) comprend un ou plusieurs contaminants fluorés et le ou au moins un contaminant fluoré est le 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (R227ea).
3. Le procédé de recyclage selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le flux
20 initial (3) comprend un ou plusieurs contaminants fluorés et l'étape c) comprend la récupération du flux enrichi en contaminants (33) et son recyclage.
4. Le procédé de recyclage selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le flux initial (3) comprend un ou plusieurs hydrocarbures choisis dans le groupe comprenant le propane et l'isobutane.
- 25 5. Le procédé de recyclage selon l'une des revendications 1 à 4 en ce que le flux initial (3) comprend un ou plusieurs un ou plusieurs hydrocarbures et l'étape c) comprend la récupération du flux purifié (5) et son recyclage.
6. Le procédé de recyclage selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que
30 l'étape b) de filtration membranaire comprend au moins une sous-étape de filtration au moyen d'une membrane comprenant au moins une couche en un matériau polymère choisi parmi un polyéthersulfone, un polysulfone, un fluorure de polyvinylidène, un copolymère à blocs polyéthers et à blocs polyamide, un polypropylène, un acétate de cellulose, un polytétrafluoroéthylène, un polyphénylènesulfone sulfoné, acétate

butyrate de cellulose, silsesquioxane oligomère polyédrique, ou un polydiméthylsiloxane.

7. Le procédé de recyclage selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que l'étape b) de filtration membranaire comprend au moins une sous-étape de filtration au moyen d'une membrane comprenant au moins une couche en un matériau choisi pour être un copolymère à blocs polyéthers et à blocs polyamide ; de préférence, le bloc polyamide comprend au moins un polyamide choisi parmi le polyamide 6, le polyamide 11 et le polyamide 12 ; de préférence, le polyamide 6.
8. Le procédé de recyclage selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le flux initial (3) comprend un ou plusieurs composants chimiques fluorés (41, 43, 49, 51, 55) choisis parmi les hydrofluoro-carbures (HFC), les hydrochlorofluoro-carbures (HCFC), les hydrofluoro-oléfines (HFO), et les hydrochlorofluoro-oléfines (HCFO) ; plus préférentiellement, le flux initial comprend un ou plusieurs composants chimiques fluorés choisis parmi les hydrofluoro-carbures (HFC) et/ou les hydrofluoro-oléfines (HFO).
9. Le procédé de recyclage selon l'une des revendications 1 à 8 en ce que le flux initial (3) comprend un ou plusieurs fluides fluorés (41, 43, 49, 51, 55) choisis parmi le difluorométhane (R32), le pentafluoroéthane (R125), le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (R134a), le 2,3,3,3-Tétrafluoropropène (R1234yf) et le trans-1,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (R1234ze).
10. Le procédé de recyclage selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le flux initial fourni à l'étape a) comprend une teneur en contaminants supérieure ou égale à 0.5 % en poids par rapport au poids total du flux initial (3) ; de préférence, une teneur en contaminants de 5.0 % à 40% en poids par rapport au poids total du flux initial.
11. Le procédé de recyclage selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que le flux initial fourni à l'étape a) comprend une teneur en hydrocarbures supérieure ou égale à 0.5 % en poids par rapport au poids total du flux initial (3) ; préférentiellement entre 5.0 et 40 % en poids.
12. Le procédé de recyclage selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que le flux initial fourni à l'étape a) comprend un ou plusieurs hydrocarbures et en ce que l'étape b) est conduite de manière à obtenir une teneur en hydrocarbures inférieure à 5.0 % en poids par rapport au poids total du flux purifié (5).

13. Le procédé de recyclage selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en ce que le flux initial (3) comprend au moins deux composants chimiques fluorés (41, 43, 49, 51, 55) et en ce que l'étape c) de recyclage du flux purifié (5) comprend la séparation desdits composants chimiques fluorés (41, 43, 49, 51, 55) par distillation.
- 5 14. Le procédé de recyclage selon la revendication 13 caractérisé en ce que l'étape de séparation des composants chimiques fluorés (41, 43, 49, 51, 55) par distillation comprend :
- 10 - une sous-étape d'identification dans le mélange de composants chimiques fluorés (41, 43, 49, 51, 55) d'au moins deux sous-mélanges (39, 47, 53), chaque sous-mélange étant un sous-mélange simple (53) comprenant un unique composant chimique fluoré (55) ou un sous-mélange complexe (39, 47) comprenant une combinaison de composants chimiques (41, 43, 49, 51), chaque sous-mélange complexe (39, 47) étant associé soit à un premier groupe de distillation secondaire par une méthode de distillation par balance de pression, soit à un deuxième
- 15 groupe de distillation secondaire par une méthode de distillation par extraction,
- une étape de distillation primaire, au moyen d'une colonne de distillation simple 15, de manière à séparer chaque sous-mélange (39, 47, 53) identifié,
- une étape de distillation secondaire, par au moins deux colonnes auxiliaires (17, 19, 21, 23), de chaque sous-mélange complexe (39, 47) du premier groupe et du
- 20 deuxième groupe, les sous-mélanges complexes (39) du premier groupe étant séparés par la méthode de distillation par balance de pression et les sous-mélanges complexes (47) du deuxième groupe étant séparés, au moyen d'un solvant (45), par la méthode de distillation par extraction.
15. Le procédé de recyclage selon l'une des revendications 1 à 14 caractérisé en ce que
- 25 chaque sous-étape de filtration membranaire générant un perméat et un rétentat, le rétentat de la deuxième sous-étape de filtration membranaire est recyclé de sorte à être mélangé dans le flux initial.
16. Le procédé de recyclage selon l'une des revendications 1 à 15 caractérisé en ce que
- 30 l'étape a) comprend une étape d'identification d'un ou plusieurs contaminants dans le flux initial et en ce que lorsque la teneur en hydrocarbure supérieure à 40 % en poids basé sur le poids total du flux initial, elle comprend en outre une sous-étape de dilution du flux initial avec un autre flux dépourvu d'hydrocarbures afin d'ajuster la teneur en en hydrocarbures pour être inférieure à 40 % en poids basé sur le poids total du flux initial.

17. Installation pour la mise en œuvre du procédé de recyclage d'un mélange (1) comprenant au moins un fluide fluoré selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'elle comprend une unité de filtration membranaire (7) comprenant au moins deux modules de filtration membranaire (9, 11) disposés en série.