

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 20077

(54) Procédé de purification de dérivés chlorés liquides d'hydrocarbures.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 17/38.

(22) Date de dépôt..... 18 septembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 11 du 19-3-1982.

(71) Déposant : MANTULO Alexandr Pavlovich, NOVIKOV Ivan Nikolaevich et FELDMAN Isai
Natavich, résidant en URSS.

(72) Invention de : Alexandr Pavlovich Mantulo, Ivan Nikolaevich Novikov et Isai Natavich Feldman.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris, Cedex 09.

La présente invention se rapporte à la technique de purification des dérivés chlorés liquides des hydrocarbures et, plus spécialement, à un procédé de purification de dérivés chlorés des hydrocarbures de leurs
5 impuretés peu volatiles présentes sous la forme de restes de catalyseur Friedel-Crafts ou de matières résineuses.

Les dérivés chlorés des hydrocarbures sont largement utilisés en tant que solvants ou bien comme intermédiaires dans la synthèse organique de nombreux produits
10 industriels, et de ce fait ils doivent satisfaire à des normes strictes du point de vue teneur en impuretés catalytiquement réactives et matières résineuses. C'est justement la raison pour laquelle on cherche toujours à mettre au point des procédés concernant la purification
15 des dérivés chlorés des hydrocarbures et procurant une très haute qualité des produits.

On connaît un procédé de régénération du méthylchloroforme (voir le brevet anglais n°930172) contenant du catalyseur de Friedel-Crafts. Le procédé en question
20 est mis en oeuvre dans un réacteur rempli d'eau que l'on porte à la température de 85°C. Ensuite, on introduit dans le réacteur du méthylchloroforme et de l'ammoniac pris à raison de 0,004-0,006 partie en poids par partie de méthylchloroforme. Du fait que la température d'ébul-
25 lition du méthylchloroforme est de 74,1°C, celui-ci, une fois dans l'eau portée à 85°C, se met rapidement à bouillir. Le chlorure ferrique et le chlorure d'hydrogène, tous deux contenus dans le méthylchloroforme, sont fixés par l'ammoniac, tandis que les vapeurs du méthylchloroforme se réunissent sous forme de condensat dans des condenseurs, le
30 pH étant de 6 à 12. Ensuite, le condensat obtenu est déshydraté et rectifié.

L'inconvénient du procédé décrit ci-dessus est que le produit purifié contient de l'eau et de l'ammoniac qui,
35 eux aussi, doivent être extraits.

L'utilisation de l'ammoniac en vue de libérer le méthylchloroforme des catalyseurs s'inscrit également dans le cadre du procédé, qui fait l'objet du brevet de

la RFA N°1235878.

En outre, il est connu de purifier des liquides de leurs impuretés peu volatiles en opérant par distillation (voir A.G. Kasatkin "Osnovnye protsessy i apparaty Chimicheskoi tekhnologii", M., "Khimia", 1971, p.p. 393- 397, 496-546). Le processus de purification consiste en ce qu'un liquide chargé d'impuretés peu volatiles est soumis à un chauffage, dans un réacteur, de façon à le porter à l'ébullition. Le liquide à purifier se vaporise alors les vapeurs arrivent dans un condenseur et, sous forme de condensat, le liquide passe ensuite dans un collecteur de produit fini. Les impuretés extraites restent dans le réacteur.

Pourtant, ce procédé a l'inconvénient que le chauffage des liquides à purifier dure si longtemps que l'on assiste à la décomposition du produit visé. En outre, réalisée en présence des restes de catalyseur, le chauffage des liquides aboutit à un accroissement de la quantité de matières résineuses. Du fait que la température d'ébullition des matières résineuses est supérieure à celle des liquides à purifier, les substances mentionnées étant réciproquement solubles, on est tenu de pousser la température dans le réacteur de manière qu'elle dépasse sensiblement le point d'ébullition des liquides à purifier, dans le dessein d'élever le taux d'évaporation. Il en résulte que la décomposition du liquide à purifier s'aggrave en contribuant à la formation de matières résineuses. Par taux d'évaporation, on entend le rapport entre les quantités de produit évaporé et de produit pris initialement.

Le procédé est également réalisable en régime de film liquide. Lorsqu'on recourt, à cet effet, à des évaporateurs à film liquide, on arrive à accroître le taux d'évaporation. Mais dans ce cas le résidu restant après la distillation, qui est un mélange de catalyseur et de matières résineuses, se présente sous la forme d'une résine très visqueuse qui adhère à la surface d'évaporation de l'appareil. La résistance thermique de cette surface

s'accroît alors de manière incontrôlable. En outre, le nettoyage de la surface de chauffe en vue de la libérer des résidus est une opération compliquée et pénible.

L'invention vise donc un procédé de purification
5 de dérivés chlorés liquides d'hydrocarbures qui permet, de par sa conception et grâce au régime stable d'amenée de la chaleur au produit à purifier, de réduire le taux de décomposition dudit produit et en même temps de diminuer, dans celui-ci, la teneur en restes de catalyseur
10 et en matières résineuses.

Ce problème est résolu en ce que, dans un procédé de purification de dérivés chlorés liquides d'hydrocarbures, du type où l'on utilise une distillation desdits dérivés, les dérivés chlorés liquides des hydrocarbures
15 sont selon l'invention couchés sur la surface d'un liquide inerte porté au préalable à une température supérieure au point d'ébullition des dérivés chlorés d'hydrocarbures.

Par liquide inerte, on entend un liquide incapable d'amorcer, chimiquement ou physiquement, une réaction
20 entre les composants du produit à purifier.

Le procédé de l'invention permet d'obtenir un taux de purification élevé des hydrocarbures chlorés et un haut degré d'extraction des hydrocarbures chlorés à partir du produit à purifier et empêche toute accumulation des
25 résidus résultant de la distillation sur la surface de chauffe de l'appareil de distillation, l'évacuation des impuretés peu volatiles et leur séparation du liquide inerte ne posant aucun problème. En outre, on évite tout risque de contaminer le produit à purifier avec le liquide
30 inerte.

On bénéficie des avantages précités grâce à une extraction plus complète des hydrocarbures volatils et à un degré plus faible de décomposition du produit à purifier sous l'effet de la chaleur, que l'on obtient
35 un opérant à un régime stable d'amenée de la chaleur au produit en cours de purification.

Il est approprié que les hydrocarbures chlorés soient finement couchés sur un film de liquide inerte

que l'on évacue en continu à partir de la zone de distillation.

Ce mode de mise en oeuvre du procédé procure le meilleur rendement en produit purifié par unité de la surface d'échange calorifique de l'appareil de distillation, l'évacuation des impuretés peu volatiles étant efficace au maximum et la formation des matières résineuses étant insignifiante.

Il est intéressant d'employer en tant que liquide inerte un des composés tels que : hexachlorobutadiène, triéthylèneglycol, trichlorodiphényle, polyphénylsiloxane ou un liquide perfluorocarboné comprenant des perfluorocarbures ayant de 14 à 30C.

Ce mode de mise en oeuvre du procédé a pour résultat une haute efficacité de la purification des hydrocarbures chlorés d'où l'obtention de produits très purs du point de vue teneur en impuretés peu volatiles (restes de catalyseur et matières résineuses).

La purification de dérivés chlorés d'hydrocarbures, tels que le trichloro-1,1,1, éthane, le chlorure de méthylène, le dichloro-1,1 éthane brut, le chloro-2 butane brut est réalisée dans un dispositif comprenant un ballon évaporateur, un décanteur, une pompe, un condensateur et un collecteur du produit purifié. On introduit dans le ballon évaporateur, par l'intermédiaire de sa tubulure centrale, un agitateur à palettes et un dispositif d'alimentation à sole tournante monté sur le même axe que les palettes de l'agitateur de manière à ne pas dominer celles-ci. Le ballon évaporateur comporte en outre une tubulure d'introduction d'hydrocarbure chloré liquide à purifier, une tubulure d'évacuation vers le condenseur des vapeurs d'hydrocarbure chloré purifié, une tubulure d'introduction de liquide inerte et une tubulure d'évacuation, vers le décanteur du liquide inerte chargé de restes de catalyseur. En tant que liquide inerte on utilise l'un des composés suivants hexachlorobutadiène, triéthylèneglycol, trichlorodiphényle, polyphénylméthylsiloxane ou un liquide perfluorocarboné comprenant des perfluorocarbures de 14 à 30C.

La circulation du liquide inerte dans le système ballon évaporateur-décanteur-ballon évaporateur est exécutée par une pompe appropriée.

Avant de procéder à la purification, on est obligé
5 de créer dans le ballon évaporateur un certain régime thermique. A cet effet, on place le ballon évaporateur contenant du liquide inerte dans un bain de liquide, de glycérol, par exemple, pour porter le contenu du ballon évaporateur à une température supérieure au point
10 d'ébullition de l'hydrocarbure chloré à purifier. Ensuite, on met en marche l'agitateur, à une vitesse allant de 2,5 à 3,5 tr/min, en vue d'imposer à la surface du liquide inerte la forme d'un entonnoir dont la limite supérieure est à la hauteur de la tubulure prévue pour l'évacuation
15 du liquide inerte hors du ballon évaporateur vers le décanteur. On met en marche la pompe de circulation pour recycler en continu le liquide inerte dans le ballon évaporateur et le décanteur. On commence alors à introduire dans le ballon évaporateur, la tubulure appropriée,
20 de l'hydrocarbure chloré liquide à purifier que l'on couche à l'aide du dispositif d'alimentation à sole tournante sur la surface du liquide inerte. L'hydrocarbure chloré liquide en cours de purification se transforme en vapeurs que l'on évacue dans, le condenseur tandis que le liquide
25 inerte chargé d'impuretés peu volatiles sort du ballon évaporateur pour arriver dans le décanteur.

Sous forme de condensat, l'hydrocarbure chloré purifié s'accumule dans le collecteur du produit fini, alors que le liquide inerte, séparé dans le décanteur des
30 impuretés peu volatiles, est recyclé dans le ballon évaporateur.

Pour réaliser la purification des hydrocarbures chlorés liquides, on peut opérer à l'aide d'un dispositif du type comprenant un évaporateur à film liquide, une
35 pompe, un préchauffeur du liquide inerte, un décanteur, un condenseur et un collecteur du produit fini. Le décanteur, la pompe et le collecteur du produit fini sont disposés à un niveau plus bas que ne l'est l'évaporateur

à film liquide.

Haut de 450 mm, l'évaporateur à film liquide est réalisé en acier allié de manière que son diamètre intérieur soit de 40 mm. La vitesse de rotation est de 5 180 tr/min. Trois tubulures sont prévues dans la partie supérieure de l'évaporateur et sont disposées chacune, à des hauteurs différentes: celle d'introduction du liquide inerte, celle d'introduction de l'hydrocarbure chloré liquide à purifier et celle d'évacuation des 10 vapeurs de l'hydrocarbure chloré purifié. La partie inférieure de l'évaporateur est munie d'une tubulure d'évacuation du liquide inerte chargé d'impuretés peu volatiles. Cet évaporateur présente en outre des ouvertures par l'intermédiaire desquelles on y introduit des thermocouples 15 en vue de contrôler la température du liquide inerte, de l'hydrocarbure chloré en cours de purification et de l'hydrocarbure chloré déjà purifié. La partie supérieure de l'évaporateur abrite des organes de répartition uniforme du liquide inerte suivant toute la surface chauffée 20 de l'évaporateur. Les organes en question peuvent se présenter en forme d'aubes, ou avoir une autre forme, permettant de répartir uniformément le liquide inerte sur la surface d'échange thermique du réacteur.

Pour réaliser la purification des hydrocarbures 25 chlorés à l'aide du dispositif décrit ci-dessus, on procède de la manière suivante. La chemise de l'évaporateur est alimentée en un véhicule de chaleur, de la vapeur d'eau par exemple. Ensuite, on introduit, dans l'évaporateur du liquide inerte. En mettant en marche le moteur 30 électrique, on anime le rotor et, à l'aide de la pompe, on fait recycler en continu le liquide inerte dans le système évaporateur-décanteur-évaporateur. Puis, par la tubulure supérieure, on introduit en continu de l'hydrocarbure chloré à purifier qui, au contact de la surface 35 du liquide inerte, se transforme en vapeurs.

Lors du processus, les vapeurs de l'hydrocarbure chloré en cours de purification arrivent, par l'intermédiaire de la tubulure appropriée, dans le condenseur,

tandis que le liquide inerte et les impuretés peu volatiles sont évacués en continu à partir de l'évaporateur dans le décanteur où se produit la séparation dudit liquide et des impuretés. Libéré des impuretés peu volatiles, le liquide inerte quitte le décanteur pour être introduit en continu, à l'aide de la pompe, dans la partie supérieure de l'évaporateur.

On vient de décrire ci-dessus des procédés de purification de dérivés chlorés d'hydrocarbures opérant en continu. Cependant, le processus peut avoir un caractère discontinu. Dans ce cas, on remplit le réacteur de liquide inerte que l'on soumet au chauffage, et ensuite on y ajoute le produit à purifier en l'orientant vers la partie centrale du réacteur. Le débit d'introduction de l'hydrocarbure chloré à purifier est choisi de telle sorte que la couche de celui-ci, formée sur la surface du liquide inerte, ne vienne pas au contact des parois du réacteur. Les vapeurs de l'hydrocarbure chloré en cours de purification passent dans le condenseur, d'où un condensat arrive dans le collecteur du produit fini. L'opération étant terminée, le liquide inerte chargé d'impuretés peu volatiles est évacué du réacteur.

L'hydrocarbure chloré purifié est examiné en vue de déterminer sa teneur en restes de catalyseur et en matières résineuses, et le degré de décomposition. On opère par des techniques connues.

Les exemples non limitatifs suivants sont donnés à titres d'illustration de l'invention.

Exemple 1

Le procédé de purification des dérivés chlorés d'hydrocarbures suivant l'invention, est mis en oeuvre de la manière suivante.

Un ballon est rempli de 129 g d'hexachlorobutadiène que l'on chauffe ensuite dans un bain de glycérol à une température de 100°C, puis on met en marche l'agitateur à une vitesse de 2,5 tr/sec en vue d'imposer au liquide inerte la forme d'un entonnoir d'une hauteur telle que sa limite supérieure soit au niveau de la tubulure latérale destinée à l'évacuation du liquide inerte (hexachlo-

robutadiène) hors du ballon, dans le système de circulation ballon-décanteur-ballon. A cet effet on met en marche la pompe de circulation.

Ensuite, l'appareil d'alimentation à sole tournante
5 reçoit pendant 4,5 heures 250 g de trichloro-1,1,1, éthane brut dont la composition est la suivante (% en poids):

	$\text{CH}_3 - \text{CCl}_3$	97,02
	$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$	1,4
	$\text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$	0,1
10	trans $\text{CHCl} = \text{CHCl}$	0,1
	$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$	0,2
	$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CHCl}_2$	0,6
	matières résineuses	0,2
	restes de catalyseur	0,25
15	teneur en acide (calculée en HCl)	0,13
	teneur en humidité	$5 \cdot 10^{-4}$

Le trichloro-1,1,1, éthane brut est pulvérisé sur un film de liquide inerte en continu. Le produit à épurer se transforme en vapeurs, tandis que le catalyseur et les
20 matières résineuses, mélangés au liquide inerte, quittent le ballon et passent, par la tubulure latérale, dans le décanteur.

Sous forme de condensat, le trichloro-1,1,1, éthane s'accumule dans le collecteur du produit fini et le liquide
25 inerte (hexachlorobutadiène), séparé en partie du catalyseur et de la résine, est recyclé à l'aide de la pompe dans le ballon. Ainsi, on obtient 205 g de trichloro-1, 1,1 éthane purifié dont on détermine le degré de décomposition et la teneur en impuretés restantes.

30 Les résultats obtenus sont réunis ci-après.

Teneur en impuretés restantes (% en poids):

	catalyseur	$6 \cdot 10^{-3}$
	matières résineuses	$5 \cdot 10^{-3}$
	humidité	$5 \cdot 10^{-4}$

35 Exemple 2

Le procédé de purification des dérivés chlorés d'hydrocarbures, suivant l'invention, est mis en oeuvre de la manière suivante

Un ballon est rempli de 156 g de triéthylèneglycol que l'on chauffe ensuite dans un bain de glycérol à la température de 102°C, puis on met en marche l'agitateur à une vitesse de 2,5 à 3,5 tr/sec en vue d'imposer au
 5 liquide inerte la forme d'un entonnoir d'une hauteur telle que sa limite supérieure soit au niveau de la tubulure latérale destinée à l'évacuation du triéthylèneglycol hors du ballon, dans le système de circulation ballon-décanteur-ballon. A cet effet, on met en marche la pompe
 10 de circulation.

Ensuite, le dispositif d'alimentation à sole tournante reçoit pendant 5 heures 280 g de trichloro-1, 1,1 éthane brut dont la composition est la suivante (% en poids):

15	CH ₃ - CCl ₃	97,02
	CH ₂ = CCl ₂	1,4
	CH ₃ - CHCl ₂	0,1
	trans CHCl = CHCl	0,1
	CH ₂ Cl - CH ₂ Cl	0,2
20	CH ₂ Cl - CHCl ₂	0,6
	matières résineuses	0,2
	restes du catalyseur (FeCl ₃)	0,25
	teneur en acide (calculée en HCl)	0,13
25	teneur en humidité	5.10 ⁻⁴

Le trichloro-1,1,1 éthane brut est pulvérisé sur un film de triéthylèneglycol animé en continu. Le produit à épurer se transforme en vapeurs, tandis que le catalyseur et les matières résineuses, mélangés au liquide
 30 inerte, quittent le ballon et passent par la tubulure latérale dans le décanteur.

Sur forme de condensat, le trichloro-1,1,1 éthane s'accumule dans le collecteur du produit fini et le liquide inerte (triéthylèneglycol), séparé en partie du catalyseur
 35 et de la résine, est recyclé, à l'aide de la pompe, dans le ballon. Ainsi, on obtient 240 g de trichloro-1,1,1 éthane purifié dont on détermine le degré de décomposition et la teneur en impuretés restantes.

10

Les résultats obtenus sont réunis ci-après.

Degré de décomposition du trichloro-1,1,1 éthane
12,0%

Teneur en impuretés restantes (% en poids):

5	restes de catalyseur (FeCl_3)	4.10^{-3}
	matières résineuses	5.10^{-3}
	humidité	5.10^{-4}

Exemple 3

Le procédé de purification des dérivés chlorés
10 d'hydrocarbures, suivant l'invention est mis en oeuvre
de la manière suivante.

Un ballon est rempli de 119 g de trichlorodiphényle,
contenant 42% en poids de chlore, que l'on chauffe ensuite
dans un bain de glycérol à la température de 110°C , après
15 quoi on met en marche l'agitateur à la vitesse de 3,5 tr/
sec en vue d'imposer au liquide inerte la forme d'un
entonnoir d'une hauteur telle que sa limite supérieure
soit au niveau de la tubulure latérale destinée à l'éva-
cuation du trichlorodiphényle hors du ballon, dans le
20 système de circulation ballon-décanteur-ballon. A cet
effet on met en marche la pompe de circulation.

Ensuite, le dispositif d'alimentation à sole
tournante reçoit pendant 5,5 heures 300 g de trichloro-1,
1,1 éthane brut dont la composition est la suivante, %
25 en poids :

	$\text{CH}_3 - \text{CCl}_3$	94,00
	$\text{CH}_2 - \text{CCl}_2$	4,0
	$\text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$	0,1
	trans $\text{CHCl} = \text{CHCl}$	0,1
30	cis $\text{CHCl} = \text{CHCl}$	0,1
	$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$	0,2
	$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CHCl}_2$	0,6
	matières résineuses	0,2
	restes de catalyseur (FeCl_3)	0,2
35	teneur en acide (calculée en HCl)	0,5
	teneur en humidité	5.10^{-4}

Le trichloro-1,1,1 éthane brut est pulvérisé sur
un film de trichlorodiphényle animé en continu. Le produit à

épurer se transforme en vapeurs, tandis que le catalyseur et les matières résineuses, mélangés au liquide inerte, quittent le ballon et passent, par la tubulure latérale, dans le décanteur.

- 5 Sous forme de condensat, le trichloro-1,1,1 éthane s'accumule dans le collecteur du produit fini et le liquide inerte (trichlorodiphényle), séparé en partie du catalyseur et de la résine, est recyclé, à l'aide de la pompe, dans le ballon. Ainsi, on obtient 238 g de trichloro-1,1,1
10 éthane purifié dont on détermine le degré de décomposition et la teneur en impuretés restantes.

Les résultats obtenus sont réunis ci-après.

Degré de décomposition du trichloro-1,1,1

éthane 6,8%

- 15 Teneur en impuretés restantes (% en poids):

restes de catalyseur 5.10^{-3}

matières résineuses 8.10^{-3}

humidité 5.10^{-4}

Exemple 4

- 20 Le procédé de purification des dérivés chlorés d'hydrocarbures suivant l'invention, est mis en oeuvre de la manière suivante.

- Un ballon est rempli de 212 g d'un liquide perfluorocarboné sous la forme d'un mélange de perfluorocarbures
25 aliphatiques de 14 à 30C, la température d'ébullition de 95% de la masse sous 10 mm de Hg étant de 190°C, la viscosité à la température de 100°C étant de 500 cPo et la masse volumique étant de 2000 kg/m³. Le ballon est chauffé à la température de 80°C, après quoi on met en
30 marche l'agitateur à la vitesse de 5 tr/sec en vue d'imposer au liquide inerte la forme d'un entonnoir d'une hauteur telle que sa limite supérieure soit au niveau de la tubulure latérale destinée à l'évacuation du liquide perfluorocarboné hors du ballon, dans le système de circulation ballon-décanteur-ballon. A cet effet, on met en
35 marche la pompe de circulation.

Ensuite, le dispositif d'alimentation à sole tournante reçoit pendant 3 heures 168 g de trichloro-1,1,

1 éthane brut dont la composition est la suivante, %
en poids:

	$\text{CH}_3 - \text{CCl}_3$	97,02
	$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$	1,4
5	$\text{CH}_2 - \text{CHCl}_2$	0,1
	trans $\text{CHCl} = \text{CHCl}$	0,1
	$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$	0,2
	$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CHCl}_2$	0,6
	matières résineuses	0,2
10	restes de catalyseur (FeCl_3)	0,25
	teneur en acide (calculée en HCl)	0,13
	teneur en humidité	1.10^{-4}

Le trichloro-1,1,1 éthane brut est pulvérisé
sur un film de liquide perfluorocarboné animé en continu. Le
15 produit à épurer se transforme en vapeurs, tandis que le
catalyseur et les matières résineuses, mélangés au liquide
inerte, quittent le ballon et passent, par la tubulure
latérale, dans le décanteur.

Sous forme de condensat, le trichloro-1,1,1
20 éthane s'accumule dans le collecteur du produit fini
et le liquide inerte (liquide perfluorocarbonique),
séparé en partie du catalyseur et de la résine, est
recyclé, à l'aide de la pompe, dans le ballon. Ainsi, on
obtient 162 g de trichloro-1,1,1 éthane purifié dont
25 on détermine le degré de décomposition et la teneur en
impuretés restantes. Les résultats obtenus sont réunis
ci-après.

	Degré de décomposition du trichloro-1,1,1 éthane	1,4%
30	Teneur en impuretés restantes, % en poids:	
	restes du catalyseur	moins de 1.10^{-3}
	matières résineuses	moins de 1.10^{-3}
	humidité	1.10^{-4}

35 Exemple 5

Le procédé de purification des dérivés chlorés
d'hydrocarbures, suivant l'invention est mis en oeuvre de
la manière suivante.

Un ballon est rempli de 212 g d'un liquide perfluorocarboné, analogue à celui décrit dans l'exemple 4, que l'on chauffe ensuite, dans un bain d'eau à la température de 108°C, après quoi on met en marche l'agitateur à la vitesse de 3,5 tr/sec en vue d'imposer au liquide inerte la forme d'un entonnoir d'une hauteur telle que sa limite supérieure soit au niveau de la tubulure latérale destinée à l'évacuation du liquide perfluorocarbonique hors du ballon, dans le système de circulation ballon-décanteur-ballon. A cet effet, on met en marche la pompe de circulation. Ensuite, le dispositif d'alimentation à sole tournante reçoit pendant 3 heures 680 g de trichloro-1,1,1 éthane brut dont la composition est la suivante, % en poids:

15	CH ₃ - CCl ₃	97,02
	CH ₂ - CCl ₂	1,4
	CH ₃ - CHCl ₂	0,1
	isomère trans CHCl = CHCl	0,1
	CH ₂ Cl - CH ₂ Cl	0,2
20	CH ₂ Cl - CHCl ₂	0,6
	matières résineuses	0,2
	restes du catalyseur (FeCl ₃)	0,25
	teneur en acide (calculée en HCl)	0,13
	teneur en humidité	1.10 ⁻⁴

Le trichloro-1,1,1 éthane brut est pulvérisé sur un film de liquide perfluorocarboné animé en continu. Le produit à épurer se transforme en vapeurs, tandis que le catalyseur et les matières résineuses, mélangés au liquide inerte, quittent le ballon et passent, par la tubulure latérale, dans le décanteur.

Sous forme de condensat, le trichloro-1,1,1 éthane s'accumule dans le collecteur du produit fini et le liquide inerte, séparé en partie du catalyseur et de la résine, est recyclé, à l'aide de la pompe, dans le ballon. Ainsi, on obtient 665 g de trichloro-1,1,1 éthane purifié dont on détermine le degré de décomposition et la teneur en impuretés restantes. Les résultats obtenus sont réunis ci-après.

Degré de décomposition du trichloro-1,1,1

éthane 2,1%

Teneur en impuretés restantes, % en poids:

	restes du catalyseur	moins de	1.10^{-3}
5	matières résineuses	moins de	1.10^{-3}
	humidité		1.10^{-4}

Exemple 6

Le procédé de purification des dérivés chlorés d'hydrocarbures suivant l'invention, est mise en oeuvre de la manière suivante.

Un ballon est rempli de 160 g de polyphénylméthylsiloxane que l'on chauffe, ensuite, dans un bain de glycérol à la température de 70°C, puis on met en marche l'agitateur à la vitesse de 3,5 tr/sec en vue d'imposer au liquide inerte la forme d'un entonnoir d'une hauteur telle que sa limite supérieure soit au niveau de la tubulure latérale destinée à l'évacuation du polyphénylméthylsiloxane hors du ballon, dans le système de circulation ballon-décanteur-ballon. A cet effet, on met en marche la pompe de circulation.

Ensuite, le dispositif d'alimentation à sole tournante reçoit pendant 4 heures 450 g de dichlorométhane, contaminé d'impuretés non volatiles, dont la composition est la suivante, % en poids:

25	CH_2Cl_2	99,6
	cis+ trans $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	0,1
	$\text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$	0,05
	CHCl_3	0,2
	teneur en acide (calculée en HCl)	0,05
30	teneur en humidité	8.10^{-3}
	impuretés non volatiles comportant,	
	outre des matières résineuses,	
	Fe^{+3} , Fe^{+2}	0,1

Le dichlorométhane brut est pulvérisé sur un film de polyphénylméthylsiloxane animé en continu. Le produit en cours de purification se transforme en vapeurs, tandis que la catalyseur et les matières résineuses, mélangés au liquide inerte, quittent la ballon et passent,

par la tubulure latérale, dans le décanteur. Sous forme de condensat, le dichlorométhane s'accumule dans le collecteur du produit fini et le liquide inerte (polyphénylméthylsiloxane), séparé en partie du catalyseur et de la résine, est recyclé, à l'aide de la pompe, dans le ballon. Ainsi, on obtient 406 g de dichlorométhane purifié dont on détermine le degré de décomposition et la teneur en impuretés restantes.

Les résultats obtenus sont réunis ci-après.

10	Degré de décomposition du dichlorométhane	0,7%
	Teneur en impuretés non volatiles comportant, outre la résine, Fe^{+3} , Fe^{+2} (% en poids)	1.10^{-3}
	teneur en humidité, % en poids	5.10^{-3}
15	teneur en acide (calculée en HCl) % en poids	6.10^{-2}

Exemple 7

Le procédé de purification des dérivés chlorés d'hydrocarbures, suivant l'invention, est mis en oeuvre de la manière suivante.

Un ballon est rempli de 210 g de liquide perfluorocarboné que l'on chauffe ensuite à la température de 80°C, après quoi on met en marche l'agitateur à la vitesse de 2,0 tr/sec en vue d'imposer au liquide inerte la forme d'un entonnoir d'une hauteur telle que sa limite supérieure soit au niveau de la tubulure latérale destinée à l'évacuation du liquide perfluorocarboné hors du ballon, dans le système de circulation ballon-décanteur-ballon. A cet effet, on met en marche la pompe de circulation.

Ensuite, le dispositif d'alimentation à sole tournante reçoit pendant 2 heures 170 g de dichloro-1,1 éthane brut dont la composition est la suivante, % en poids:

	$\text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$	97,5
	$\text{CH}_2 - \text{CHCl}$	0,2
35	$\text{CHCl} = \text{CHCl}$	0,2
	$\text{CH}_2\text{Cl} = \text{CHCl}_2$	0,8
	matières résineuses	0,6

restes de catalyseur (AlCl_3)	0,2
HCl	0,5

Le dichloro-1,1 éthane brut est pulvérisé sur un film de liquide perfluorocarbonique animé en continu.

- 5 Le produit à épurer se transforme en vapeurs, tandis que le catalyseur et les matières résineuses, mélangés au liquide inerte, quittent le ballon et passent, par la tubulure latérale, dans le décanteur.

- 10 Sous forme de condensat, le dichloro-1,1 éthane s'accumule dans le collecteur du produit fini et le liquide inerte, séparé du catalyseur et de la résine, est recyclé à l'aide de la pompe dans le ballon. Ainsi, on obtient 166 g de dichloro-1,1 éthane purifié dont on détermine le degré de décomposition et la teneur en impuretés
- 15 restantes.

Les résultats obtenus sont réunis ci-après.

Degré de décomposition, % 0

Teneur en impuretés restantes, % en poids :

- | | | |
|----|--------------------------------|-------------|
| 20 | catalyseur (AlCl_3) | 2.10^{-3} |
| | matières résineuses | 1.10^{-3} |

Exemple 8

Le procédé de purification des dérivés chlorés d'hydrocarbures, suivant l'invention, est mis en oeuvre de la manière suivante.

- 25 Du trichloro-1,1,1 éthane brut est purifié à l'aide d'un dispositif comprenant un évaporateur à film liquide, un décanteur, une pompe, un préchauffeur du liquide inerte, un condenseur et un collecteur du produit fini. Avant de procéder à la purification on alimente la
- 30 chemise de l'évaporateur en véhicule de chaleur, vapeur d'eau à la température de 125°C , et en mettant en marche le moteur électrique, on anime le rotor. Ensuite, à l'aide de la pompe, on fait recycler en continu, dans le système évaporateur-décanteur-préchauffeur-évaporateur, un liquide
- 35 perfluoracarboné constitué d'un mélange de perfluorocarbures aliphatiques dont le nombre d'atomes de carbone est de 15 à 25, la température d'ébullition de 95% de la masse sous 10 mm de Hg est de 190°C , la viscosité à la tempé-

rature de 100°C est de 500 cPo et la masse volumique est de 1000 kg/m³. Le débit de liquide perfluorocarboné est de 60 kg/h. Une fois que la température du liquide en question a atteint 108°C, on introduit en continu, par la tubulure supérieure, du trichloro-1,1,1 éthane dont la composition est la suivante, % en poids:

	CH ₃ - CCl ₃	94,3
	CH ₂ - CCl ₂	4,0
	CH ₃ - CHCl ₂	0,1
10	trans CHCl = CHCl	0,1
	cis CHCl = CHCl	0,1
	CH ₂ Cl - CH ₂ Cl	0,2
	CH ₂ Cl - CHCl ₂	0,6
	matières résineuses	0,2
15	restes de catalyseur (FeCl ₃)	0,25
	teneur en acide (calculée en HCl)	0,15

Le débit de trichloro-1,1,1 éthane brut est de 185 kg/h.

Lors du processus, le liquide perfluorocarboné avec les résidus de la distillation des matières résineuses et du catalyseur sont évacués en continu à partir de l'évaporateur dans le décanteur où se produit la séparation dudit liquide et des impuretés. Le liquide en question se trouve toujours dans la partie inférieure du décanteur. Libéré des impuretés le liquide inerte quitte le décanteur pour être envoyé en continu, à l'aide de la pompe, dans la partie supérieure de l'évaporateur. Les vapeurs du trichloro-1,1,1 éthane, dont la température est de 74°C, passent, par l'intermédiaire de la tubulure de l'évaporateur, dans le condenseur.

Le processus de purification du trichloro-1,1,1 éthane étant terminé, on soumet celui-ci à une analyse pour déterminer le degré de décomposition, la teneur en matières résineuses, la teneur en humidité, les restes de chlorure ferrique dans le produit fini, la teneur en hydrogène en chlorure d'hydrogène dissous et le taux d'évaporation.

Les résultats obtenus sont réunis ci-après.

- | | | |
|----|--|-------------|
| | Degré de décomposition, % | 2,0 |
| | Teneur en humidité, % en poids | 1.10^{-3} |
| | Teneur en chlorure ferrique calculée en Fe^{+3} , % en poids | 4.10^{-4} |
| 5 | Teneur en chlorure d'hydrogène dissous, % en poids | 6.10^{-1} |
| | Teneur en matières résineuses, % en poids | 5.10^{-5} |
| | Taux d'évaporation | 250 : 1 |
| 10 | Simultanément on effectue la purification du trichloro-1,1,1 éthane suivant le procédé connu, en appliquant les régimes décrits ci-dessus. L'évaporation du trichloro-1,1,1 éthane s'effectue alors immédiatement sur la surface de l'évaporateur. Le trichloro-1,1,1 éthane purifié étant obtenu, on détermine le degré de décomposition, la teneur en chlorure ferrique dans le produit fini et le taux d'évaporation. Les résultats obtenus sont réunis ci-après. | |
| | Degré de décomposition, % | 2,99 |
| 20 | Teneur en matières résineuses, % en poids | 5.10^{-3} |
| | Teneur en chlorure ferrique, calculée en Fe^{+3} , % en poids | 2.10^{-3} |
| | Taux d'évaporation | 100:1 |
| | Exemple 9 | |
| 25 | Le procédé de purification des dérivés chlorés d'hydrocarbures, suivant l'invention, est mis en oeuvre de la manière suivante. | |
| | Le chloro-2 butane brut est purifié à l'aide d'un dispositif comprenant un évaporateur à film liquide, un | |
| 30 | décanteur, une pompe, un préchauffeur du liquide inerte, un condenseur et un collecteur du produit fini. Avant de procéder à la purification, la chemise de l'évaporateur est alimentée en véhicule de chaleur, de la vapeur d'eau à 125°C, et, en mettant en marche le moteur électrique, | |
| 35 | on anime le rotor. Ensuite, à l'aide de la pompe, on fait recycler en continu le liquide perfluorocarboné constitué d'un mélange de perfluorocarbures aliphatiques dont le nombre d'atomes de carbone est de 14 à 30, dans le système éva- | |

porateur-décanteur-préchauffeur-évaporateur. Ledit liquide perfluorocarboné est caractérisé par les paramètres suivants:

	température d'ébullition de 95%	
5	de la masse sous 10 mm de Hg	190°C
	viscosité à la température de 100°C	500 cPo
	Masse volumique	200 kg/m ³

Le débit du liquide en question est de 1,0 g/min.

Une fois que la température du liquide perfluorocarboné atteint 108°C. On introduit en continu, par la tubulure supérieure, du chloro-2 butane brut dont la composition est la suivante, % en poids:

	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	97,0
	produits isomères	2,0
15	FeCl ₃	0,3
	matières résineuses	0,5
	HCl	0,2

Ainsi, pendant 1 heure on purifie 205 g de chloro-2 butane. Aucune décomposition du chloro-2 butane n'a lieu.

Exemple 10

Le procédé de purification des dérivés chlorés d'hydrocarbures, suivant l'invention, est mis en oeuvre de la manière suivante.

25 Du trichloro-1,1,1 éthane brut est purifié à l'aide d'un dispositif comprenant un évaporateur à film liquide, un décanteur, une pompe, un préchauffeur du liquide inerte, un condenseur et un collecteur du produit fini.

30 Avant de procéder à la purification, la chemise de l'évaporateur est alimentée en véhicule de chaleur d'eau à 125°C, et, en mettant en marche le moteur électrique, on anime le rotor. Ensuite, à l'aide de la pompe, on fait recycler en continu le liquide inerte dans le système évaporateur-décanteur-préchauffeur-évaporateur.

35 En tant que liquide inerte on utilise un liquide perfluorocarboné constitué d'un mélange de perfluorocarbures

aliphatiques dont le nombre d'atomes de carbone est de 14 à 30, la température d'ébullition de 95% de la masse sous 10 mm de Hg est de 190°C, la viscosité à la température de 100°C est de 300 cPo et la masse volumique est de 2000 kg/m³. Le débit de liquide inerte est de 45 kg/h.

Une fois que la température du liquide perfluorocarboné a atteint 110°C, on introduit en continu, par la tubulure supérieure, du trichloro-1,1,1 éthane dont la composition est la suivante, % en poids:

	CH ₃ - CCl ₃	94,3
	CH ₂ - CCl ₂	4,0
	CH ₃ - CHCl ₂	0,1
	trans CHCl = CHCl	0,1
15	cis CHCl = CHCl	0,1
	CH ₂ Cl - CH ₂ Cl	0,2
	CH ₂ Cl - CHCl ₂	0,6
	matières résineuses	0,2
	restes de catalyseur (FeCl ₃)	0,25
20	teneur en acide (calculée en HCl)	0,15

Le débit de trichloro-1,1,1 éthane est de 123 kg/h.

Lors du processus, le liquide perfluorocarboné avec les résidus de la distillation, des matières résineuses et du catalyseur sont évacués en continu à partir de l'évaporateur dans le décanteur où se produit la séparation dudit liquide et des impuretés. Libéré des impuretés, le liquide inerte quitte le décanteur pour être envoyé en continu, à l'aide de la pompe, dans la partie supérieure de l'évaporateur. Les vapeurs du trichloro-1,1,1 éthane, dont la température est de 74°C, passent, par l'intermédiaire de la tubulure de l'évaporateur, dans le condenseur.

Le trichloro-1,1,1 éthane étant purifié, on détermine son degré de décomposition, la teneur en matières résineuses, les restes de chlorure ferrique. On obtient les résultats suivants :

degré de décomposition, %	4,0
restes de catalyseur (FeCl ₃)	

% en poids 1.10^{-3}

teneur en matières résineuses

% en poids 1.10^{-3}

Exemple 11

5 Le procédé de purification des dérivés chlorés d'hydrocarbures, suivant l'invention, est mis en oeuvre de la manière suivante.

Du trichloro-1,1,1 éthane brut est purifié à l'aide d'un dispositif comprenant un évaporateur à film liquide, 10 un décanteur, une pompe, un préchauffeur du liquide inerte, un condenseur et un collecteur du produit fini.

Avant de procéder à la purification, la chemise de l'évaporateur est alimentée en véhicule de chaleur de la vapeur d'eau à 125°C et, en mettant en marche le 15 moteur électrique, on anime le rotor. Ensuite, à l'aide de la pompe on fait recycler en continu le liquide inerte dans le système-évaporateur-décanteur-préchauffeur-évaporateur. En tant que liquide inerte on utilise un liquide perfluorocarboné constitué d'un mélange de perfluoro- 20 carbures aliphatiques dont le nombre d'atomes de carbone est de 14 à 30, la température d'ébullition de 95% de la masse sous 10 mm de Hg est égale à 190°C, la viscosité à température de 100°C est de 300 cPo et la masse volumique est de 2000 kg/m³. Le débit de liquide inerte 25 susmentionné est de 30 kg/h. Une fois que la température du liquide perfluorocarboné a atteint 108°C, on introduit en continu, par la tubulure supérieure, du trichloro-1,1, 1 éthane dont la composition est la suivante, % en poids:

30	CH ₃ - CCl ₃	95,38
	CH ₂ = CCl ₂	3,0
	CH ₃ - CHCl ₂	0,1
	trans CHCl = CHCl	0,1
	cis CHCl = CHCl	0,1
35	CH ₂ Cl - CH ₂ Cl	0,2
	CH ₂ Cl - CHCl ₂	0,5
	matières résineuses	0,2
	restes de catalyseur (FeCl ₃)	0,3
	teneur en acide (calculée en HCl)	0,12

Le débit de trichloro-1,1,1 éthane est de 185 kg/h.

Lors du processus, le liquide perfluorocarboné avec les résidus de la distillation des matières rési-
 5 neuses et du catalyseur sont évacués en continu à partir de l'évaporateur dans le décanteur où se produit la séparation dudit liquide et des impuretés. Libéré des impuretés, le liquide inerte quitte le décanteur pour être envoyé en continu, à l'aide de la pompe, dans la partie
 10 supérieure de l'évaporateur. Les vapeurs du trichloro-1, 1,1 éthane, dont la température est de 74°C, passent, par l'intermédiaire de la tubulure de l'évaporateur, dans le condenseur.

Le trichloro-1,1,1 éthane étant purifié, on détermine son degré de décomposition, la teneur en matières
 15 résineuses et les restes de chlorure ferrique. On obtient les résultats suivants:

	degré de décomposition, %	2,0
	restes de catalyseur (FeCl_3),	
20	% en poids	7.10^{-4}
	teneur en matières résineuses,	
	% en poids	1.10^{-3}
	Exemple 12	

Le procédé de purification des dérivés chlorés
 25 d'hydrocarbures, suivant l'invention, est mis en oeuvre de la manière suivante.

On utilise un dispositif comprenant un réacteur, un condenseur et un collecteur. Le réacteur est rempli de liquide inerte. Le contenu du réacteur est chauffé
 30 jusqu'à une température supérieure à la température d'ébullition du produit à purifier. Ensuite, on ajoute dans le réacteur, goutte à goutte, le produit à purifier, en l'orientant vers la partie centrale de la surface du liquide inerte. Le débit d'introduction de l'hydrocar-
 35 bure chloré à purifier est réglé de manière que sa couche sur la surface du liquide inerte ne touche pas les parois du réacteur. Les vapeurs de l'hydrocarbure chloré se con-

densent et le distillat s'accumule dans le collecteur du produit fini.

Les résidus de la distillation se trouvent dans le réacteur et, le processus de purification étant terminé,
5 sont évacués de celui-ci.

Le réacteur est rempli de 141 g d'hexachlorobutadiène que l'on chauffe jusqu'à la température de 100°C, après quoi, pendant 4 heures, on introduit 180 g de trichloro-1,1,1 éthane dont la composition est la suivante,
10 % en poids:

	$\text{CH}_3 - \text{CCl}_3$	97,02
	$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$	1,4
	$\text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$	0,1
	trans $\text{CHCl} = \text{CHCl}$	0,1
15	cis $\text{CHCl} = \text{CHCl}$	0,2
	$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$	0,6
	restes de catalyseur (FeCl_3)	0,25
	matières résineuses	0,2
	teneur en acide (calculée en HCl)	0,13

20 Ainsi, on obtient 138 g d'hydrocarbure chloré purifié, contenant $7 \cdot 10^{-3}$ % en poids de chlorure ferrique et $5 \cdot 10^{-3}$ % en poids de matières résineuses.

Exemple 13 (comparatif)

Le processus de purification est effectué à l'aide
25 d'un dispositif comprenant un réacteur, un condenseur et un collecteur. Le réacteur est rempli de liquide inerte. Le contenu du réacteur est chauffé jusqu'à une température supérieure à la température d'ébullition du produit à purifier. Ensuite, on ajoute dans le réacteur, goutte à
30 goutte, le produit à purifier, en l'orientant vers la partie centrale de la surface du liquide inerte. Le débit d'introduction de l'hydrocarbure chloré à purifier est réglé de manière que sa couche sur la surface du liquide inerte ne touche pas les parois du réacteur. Les vapeurs
35 d'hydrocarbure chloré se condensent et le distillat s'accumule dans le collecteur du produit fini.

Le processus de purification étant terminé, les résidus de la distillation sont évacués du réacteur

Le réacteur est rempli de 183 g de o-chlorotoluène que l'on chauffe jusqu'à la température de 100°C. Ensuite, pendant 3 heures on introduit 150 g de trichloro-1,1,1 éthane brut dont la composition est la suivante, % en

5 poids:

	$\text{CH}_3 - \text{CCl}_3$	97,02
	$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$	1,4
	$\text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$	0,1
	trans $\text{CHCl} = \text{CHCl}$	0,1
10	cis $\text{CHCl} = \text{CHCl}$	0,2
	$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$	0,6
	restes de catalyseur (FeCl_3)	0,25
	matières résineuses	0,2
	teneur en acide (calculée en HCl)	0,13

15 Ainsi on obtient 94 g d'hydrocarbure chloré purifié, contenant $6 \cdot 10^{-3}$ % en poids de chlorure ferrique $6 \cdot 10^{-3}$ % en poids de matières résineuses et 0,4% de o-chlorotoluène.

20 Donc, le fait d'utiliser du o-chlorotoluène en tant que liquide inerte entraîne une réduction du taux d'extraction du produit et sa contamination par l'o-chlorotoluène.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de purification de dérivés chlorés
liquides d'hydrocarbures, caractérisé en ce qu'on couche
les dérivés chlorés liquides d'hydrocarbures sur la sur-
face d'un liquide inerte porté au préalable à une tempé-
5 rature supérieure au point d'ébullition des dérivés chlorés
d'hydrocarbures à purifier.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé
en ce que les hydrocarbures chlorés sont finement couchés
sur un film de liquide inerte que l'on évacue en continu
10 à partir de la zone de distillation.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé
en ce qu'en tant que liquide inerte, on utilise de
l'hexachlorobutadiène du triéthylèneglycol, du trichloro-
diphényle, du polyphénylméthylsiloxane ou un liquide
15 perfluorocarboné contenant des perfluorocarbures dont le
nombre d'atomes de carbone est de 14 à 30.