

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 529 882

②1 N° d'enregistrement national :

82 11811

⑤1 Int Cl³ : C 07 C 19/02, 17/10.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 6 juillet 1982.

③0 Priorité

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 2 du 13 janvier 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : PCUK PRODUITS CHIMIQUES UGINE
KUHLMANN. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : George Andrew Olah, Bernard Gurtner et
Bernard Gorny.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Claude Foiret.

⑤4 Procédé de fabrication du chlorure de méthylène.

⑤7 Procédé de fabrication du chlorure de méthylène par
chloration ionique du chlorure de méthyle caractérisé en ce
qu'on fait réagir un mélange de chlorure de méthyle ou de
méthane et de chlore dans un rapport molaire compris entre 3
et 0,25 en présence d'un catalyseur à base d'un métal choisi
dans les groupes III, IV, V, VI, VIII de la table périodique.

FR 2 529 882 - A1

L'invention est relative à un procédé de fabrication de chlorure de méthylène basé sur une chloration sélective de chlorure de méthyle en chlorure de méthylène par un mécanisme ionique.

5 Le chlorure de méthylène est un solvant largement utilisé au niveau industriel, et ses applications sont nombreuses : agent de dégraissage, solvant de peinture, aérosols, agent d'extraction, etc.

De nombreuses publications décrivent la synthèse de
10 ce chlorométhane par chloration de chlorure de méthyle, mais toutes ces préparations mettent en oeuvre un mécanisme radicalaire : ces radicaux libres sont formés soit par apport thermique, soit par irradiation photochimique ou encore par des initiateurs chimiques ; ces procédés ne permettent pas de syn-
15 thétiser un chlorométhane donné comme, par exemple, le chlorure de méthylène. Par chloration thermique du chlorure de méthyle à 440°C, suivant un mécanisme radicalaire, on obtient un mélange gazeux constitué de chlorure de méthylène, de chloroforme et de tétrachlorure de carbone. De plus la chloration thermique,
20 comme cela a été illustré plus haut, nécessite l'emploi de températures élevées avec tous les ennuis qui peuvent en découler.

C'est pourquoi il a, par exemple, été proposé de pallier ces inconvénients par l'emploi d'un très fort excès de
25 chlorure de méthyle par rapport au chlore mis en oeuvre. Ainsi, dans le brevet européen 5296, est décrit un procédé de chloration de chlorure de méthyle en chlorure de méthylène, les radicaux libres étant fournis au milieu réactionnel par un initiateur chimique ; pour ce faire, le rapport molaire $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Cl}_2$
30 utilisé pour la synthèse est compris entre 10 et 2. Mais cette façon d'opérer nécessite des recyclages répétés de chlorure de méthyle et conduit donc à des consommations d'énergie importantes pour assurer ce recyclage.

D'autres procédés décrivent encore la transformation ultérieure du chloroforme ou du tétrachlorure de carbone indésirables en chlorure de méthylène par hydrogénation ; mais cette façon d'opérer nécessite une phase supplémentaire induisant des coûts complémentaires d'investissement et de fabrication peu souhaitables.

Il a été découvert qu'il est possible d'obtenir sélectivement du chlorure de méthylène par chloration du chlorure de méthyle, et ce, sans se trouver confrontés aux inconvénients précités. Dans le procédé selon l'invention, il est possible d'obtenir du chlorure de méthylène avec une sélectivité de 80 à 98 % pour un taux de conversion pondéral du réactif de départ, le chlorure de méthyle, pouvant atteindre au moins 40 %, en utilisant un catalyseur permettant un mécanisme de chloration ionique, et avec un rapport molaire $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Cl}_2$ compris entre 3 et 0,25, et de préférence entre 2 et 0,3.

Les catalyseurs métalliques utilisables pour réaliser cette chloration ionique font partie des groupes III, IV, V, VI et VIII de la table périodique. Les catalyseurs sont mis en oeuvre sous la forme habituelle d'utilisation de ces types de catalyseurs telle que métallique, oxyde, sel et autres ; dans le cas de la présente invention, on préfère les mettre en oeuvre sous forme métallique ou encore d'halogénure ou d'oxyhalogénure et plus particulièrement de chlorure ou d'oxychlorure. Ils peuvent être employés tel quel ou déposés sur un support. A titre d'exemple, on peut citer les catalyseurs à base de fer, zirconium, tungstène, antimoine, gallium, aluminium, zinc, ou leurs mélanges déposés éventuellement sur alumine, zircone, zircon, silice, carbone etc...

En opérant avec ces catalyseurs, à des températures comprises entre 150 et 350°C, mais de préférence entre 180 et 300°C, avec des rapports molaires $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Cl}_2$ compris entre 2 et 0,25 et de préférence entre 1,5 et 0,3, on obtient du chlorure de méthylène avec une grande sélectivité, le chloroforme et le

tétrachlorure de carbone étant pratiquement absents.

Les exemples ci-après illustrent l'invention.

EXEMPLE 1

A une solution agitée de 20 g de FeCl_3 dans 100 ml d'eau, on ajoute 80 g d'alumine à 100 m²/g ; le mélange est maintenu sous agitation durant environ 12 h. Après élimination de l'eau sous vide, on maintient environ 12 h à 140°C sous 130 pascals de pression résiduelle ; puis, on chauffe la poudre ainsi obtenue à 270°C sous courant d'azote.

10 On place 8 g du catalyseur ainsi obtenu dans un tube réactionnel de 0,95 cm de diamètre et on le maintient à 270°C, toujours sous courant d'azote. On fait passer ensuite sur ce lit catalytique un mélange de CH_3Cl et Cl_2 dans un rapport molaire de 1 : 2 avec une vitesse spatiale de 240, définie à 15 température ambiante par le volume de gaz en ml par g de catalyseur et par heure. Des prélèvements gazeux effectués après 1 à 2 heures donnent une composition sensiblement constante du mélange gazeux réactionnel exprimé en pourcentages pondéraux :

	CH_3Cl	57 %
20	CH_2Cl_2	37,8 %
	CHCl_3	5,2 %
	CCl_4	0 %

soit une sélectivité en CH_2Cl_2 de 88 % et un taux de conversion du chlorure de méthyle de 43 %.

25 EXEMPLE 2

Cet exemple illustre la transformation du chlorure de méthyle en chlorure de méthylène, en utilisant un catalyseur à base de platine déposé sur alumine à raison de 0,5 % Pt pondéral par rapport à Al_2O_3 .

En opérant dans l'appareillage de l'exemple 1, on introduit 10 g de catalyseur dans le tube réactionnel qu'on conditionne quelques heures sous courant d'azote sec. Puis, on fait passer sur le catalyseur un mélange gazeux CH_3Cl et Cl_2 en volume égaux, avec une vitesse spatiale de 360 telle que définie dans l'exemple 1. Dans ces conditions, le mélange réactionnel sortant a pour composition pondérale :

	CH_3Cl	60	%
	CH_2Cl_2	32,8	%
10	CHCl_3	7,2	%
	CCl_4	traces	

soit une sélectivité en CH_2Cl_2 de 82 % et un taux de conversion du CH_3Cl de 40 %.

EXEMPLE 3

15 A une solution agitée de 13,4 g de ZrCl_4 dans 120 ml d'eau, on ajoute 200 g d'alumine à 250 m²/g. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 1 heure. Après élimination de l'eau sous vide, on maintient 24 h à 90°C sous une pression résiduelle de 1300 Pascals.

20 Le catalyseur est ensuite placé dans un tube réactionnel de 4 cm de diamètre où il est maintenu à 190°C sous courant d'azote. On fait passer ensuite sur le catalyseur un mélange de CH_3Cl et Cl_2 dans un rapport 1-3 avec une vitesse spatiale de 78 telle que définie dans l'exemple 1.

25 Dans ces conditions, la composition pondérale du mélange réactionnel sortant est la suivante :

	CH_3Cl	50,2	%
	CH_2Cl_2	41,8	%
	CHCl_3	7,5	%
30	CCl_4	0,6	%

soit une sélectivité en CH_2Cl_2 de 83,8 % et un taux de conversion du CH_3Cl de 49,8 %.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication du chlorure de méthylène par chloration ionique du chlorure de méthyle caractérisé en ce qu'on fait réagir un mélange de chlorure de méthyle et de chlore
5 dans un rapport molaire compris entre 3 et 0,25 en présence d'un catalyseur à base d'un métal choisi dans les groupes III, IV, V, VI, VIII de la table périodique.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la chloration s'effectue à une température comprise entre 150 et
10 350°C.
3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la chloration s'effectue à une température comprise entre 180 et 300°C.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2 caractérisé
15 en ce que le catalyseur se trouve sous forme métallique, d'halogénure ou d'oxyhalogénure.