



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 651 004 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 07 C 17/02
C 07 C 19/045

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑳ Numéro de la demande: 7025/81

㉔ Date de dépôt: 03.11.1981

㉓ Priorité(s): 04.11.1980 FR 80 23510

㉒ Brevet délivré le: 30.08.1985

㉑ Fascicule du brevet
publié le: 30.08.1985

㉒ Titulaire(s):
PCUK Produits Chimiques Ugine Kuhlmann,
Courbevoie (FR)

㉒ Inventeur(s):
Gorny, Bernard, Eybens (FR)
Mathais, Henri, Saint-Didier-au-Mont-d'Or (FR)

㉒ Mandataire:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

㉒ **Procédé de traitement des gaz résiduaux inertes contenant des hydrocarbures insaturés.**

㉒ On soumet les gaz résiduaux inertes, contenant de l'éthylène ou un autre hydrocarbure insaturé, à une chloration en phase vapeur avec du chlore en présence d'un catalyseur à base d'alumine et/ou de charbon actif, à une température de 0 à 150°C. Dans le cas de l'éthylène, on obtient ainsi du 1,2-dichloréthane avec un rendement élevé. Le procédé permet de revaloriser les hydrocarbures des gaz résiduaux, sans mettre en jeu du chlore humide, très corrosif, et sans nécessiter des réacteurs de grandes dimensions.

REVENDECATIONS

1. Procédé de traitement des gaz résiduaires inertes contenant un hydrocarbure insaturé, pour revaloriser ce dernier par chloration, caractérisé par la chloration en phase vapeur du gaz résiduaire avec du chlore en présence d'un catalyseur à base d'alumine et/ou de charbon actif à une température comprise entre 0 et 150° C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les gaz résiduaires à traiter contiennent de l'éthylène.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la température est comprise entre 15 et 80° C.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, où le rapport molaire chlore/hydrocarbure insaturé est compris entre 0,5 et 1,5 et de préférence entre 0,8 et 1,1.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, où le temps de contact avec le catalyseur est compris entre 0,1 et 10 s et de préférence entre 0,2 et 5 s.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, où le produit chloré obtenu est du dichloréthane.

7. Application du procédé selon la revendication 1 à des gaz résiduaires provenant de la fabrication du dichloréthane par oxychloration de l'éthylène.

L'invention concerne un procédé de traitement des gaz résiduaires inertes contenant des hydrocarbures insaturés et en particulier ceux provenant de la fabrication du dichloréthane par oxychloration de l'éthylène.

Les procédés industriels de fabrication du dichloréthane par réaction de l'oxygène sur un mélange d'acide chlorhydrique et d'éthylène ne conduisent jamais à une réaction totale et les gaz issus du réacteur d'oxychloration contiennent toujours de l'éthylène non transformé. Cette quantité d'éthylène représente une perte non négligeable et plusieurs procédés ont été développés pour réduire cette perte en transformant l'éthylène résiduaire en dichloréthane par une chloration complémentaire.

Dans le brevet français N° 1421903, le gaz issu de l'oxychloration, après refroidissement pour condenser le dichloréthane formé, est traité en phase vapeur par du chlore sur un catalyseur à base de fer. Ce traitement se fait à température élevée — de 80 à 250° —, ce qui est un inconvénient, car les mélanges gazeux contenant du chlore humide sont très corrosifs, ce qui implique soit l'utilisation de matériau coûteux, soit une augmentation des frais d'entretien. En outre, il faut réchauffer le flux gazeux à une température suffisante pour que la réaction puisse se faire assez rapidement, ce qui entraîne une consommation d'énergie importante.

Pour éviter ces inconvénients, il a été proposé d'effectuer la chloration en phase liquide dans un solvant non réactif. C'est ainsi que le brevet britannique N° 1364610 décrit un procédé dans lequel les gaz résiduaires d'oxychloration passent après séchage dans un réacteur parcouru par un flux de liquide inerte, de préférence du 1,2-dichloréthane, en même temps que du chlore est introduit en quantité suffisante pour transformer une grande partie de l'éthylène résiduaire. La réaction de chloration a lieu entre 35 et 85° C en présence de chlorure ferrique. Cependant, à cause de la grande dilution de l'éthylène dans le gaz résiduaire, cette technique nécessite la mise en contact d'un très fort débit de dichloréthane, ce qui conduit à des réacteurs de dimensions très importantes, donc à un investissement coûteux par rapport à la production de dichloréthane attendue.

Le procédé selon la présente invention obvie à ces inconvénients; il est défini à la revendication 1. Il permet, notamment, de transformer en 1,2-dichloréthane, avec un excellent rendement, l'éthylène contenu dans les gaz résiduaires d'oxychloration, et opère à une température assez basse qui limite les dépenses d'énergie dues au réchauffage des gaz et supprime les risques de corrosion, sans faire appel à la circulation d'un fort débit de solvant.

Dans ce but, le gaz résiduaire contenant, par exemple, de l'éthylène est additionné de chlore, de préférence dans un rapport molaire $\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ compris entre 0,5 et 1,5 et plus précisément entre 0,8 et 1,1. Le mélange ainsi obtenu est envoyé sur un catalyseur avec un temps de contact compris, en général, entre 0,1 et 10 s et de préférence entre 0,2 et 5 s [le temps de contact étant défini comme le rapport entre le volume de catalyseur (ml) et le débit volumique (ml/s)]. La température de la réaction peut se situer entre 0 et 150° C; elle est de préférence de 15 à 80° C. Le catalyseur peut être par exemple du charbon actif ou de l'alumine sous forme de billes.

Le taux de transformation de l'éthylène est compris entre 90 et 100%, le rendement en dichloréthane étant pratiquement quantitatif.

Les exemples suivants illustrent l'invention. En particulier, ils ont été effectués sur des gaz résiduaires d'oxychloration de l'éthylène, mais tout gaz résiduaire inerte contenant de l'éthylène ou un autre hydrocarbure insaturé peut être traité de la même manière, permettant ainsi une récupération plus facile d'un produit de poids moléculaire plus élevé.

Exemple 1

On traite 191 l/h d'un effluent gazeux d'oxychloration de l'éthylène dont la composition est la suivante:

	CO_2	2,1 %
	CO	1,2 %
	C_2H_4	1,2 %
	HCl	0,1 %
	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	0,03%
	O_2	6,0 %
	N_2	89,37%

par 2,23 l/h de chlore en phase vapeur (soit un rapport molaire $\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ de 0,973) à une température de 70° C sur 175 ml de charbon actif (Acticarbone AC 40 de la société Ceca S.A.). Le temps de contact est donc de 2,6 s.

Dans ces conditions, le taux de transformation de l'éthylène est de 97,5%.

Exemple 2

On traite 600 l/h de l'effluent gazeux de l'exemple 1 par 6,9 l/h de chlore (rapport molaire $\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_4 = 0,958$), à une température de 70° C, sur 88 ml de charbon actif, ce qui représente un temps de contact de 0,4 s.

Le taux de transformation de l'éthylène est de 96%.

Exemple 3

On traite 600 l/h de l'effluent gazeux de l'exemple 1 par 7,9 l/h de chlore (rapport molaire $\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_4 = 1,097$) dans les mêmes conditions que dans l'exemple 2, à savoir à une température de 70° C sur 88 ml de charbon actif (temps de contact: 0,4 s).

Le taux de transformation de l'éthylène est de 96% comme dans l'exemple 2. En revanche, on retrouve, dans le gaz après traitement, l'excès de chlore qui n'a pas réagi, c'est-à-dire 1,02 l/h, mais celui-ci peut être éliminé facilement par des techniques classiques.

Exemple 4

On traite 180 l/h d'un effluent gazeux d'oxychloration de l'éthylène dont la composition est la suivante:

	CO_2	2,5 %
	CO	1,0 %
	C_2H_4	1,27%
	$\text{CH}_2-\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	0,12%
	O_2	6,0 %
	N_2	89,11%

par 2,35 l/h de chlore (rapport molaire $\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_4 = 0,984$) à une température de 20° C sur 175 ml de charbon actif. Le temps de contact est de 3,5 s.

Dans ces conditions, le taux de transformation de l'éthylène est de 97,5%.

Exemple 5

On traite 216 l/h d'un effluent gazeux qui a la composition suivante:

CO ₂	1,9%
CO	0,8%
C ₂ H ₄	0,7%
O ₂	6,0%
N ₂	90,6%

par 1,38 l/h de chlore en phase vapeur, à une température de 50°C, sur 175 ml de charbon actif, c'est-à-dire avec un temps de contact de 2,9 s.

Dans ces conditions, où le rapport molaire chlore/éthylène n'est que de 0,913, le taux de transformation de l'éthylène est de 89%.

Exemple 6

On traite 168 l/h de l'effluent gazeux de l'exemple 5 par 1,18 l/h de chlore (rapport molaire Cl₂/C₂H₄ = 1,003) à une température de 90°C sur 175 ml d'alumine en billes, ce qui représente un temps de contact de 2,8 s.

Le taux de transformation de l'éthylène est de 97,2%.

Exemple 7

On traite 189 l/h de l'effluent gazeux de l'exemple 5 par 1,8 l/h de chlore (rapport molaire Cl₂/C₂H₄ = 1,360) à une température de

50°C sur 175 ml d'aluminium en billes, soit un temps de contact de 2,5 s.

Le taux de transformation de l'éthylène est de 100%. On retrouve, dans le gaz, après traitement, l'excès de chlore qui n'a pas réagi, c'est-à-dire 0,5 l/h.

Exemple 8

On traite 1140 l/h d'un effluent gazeux d'oxychloration de l'éthylène dont la composition est la suivante:

CO ₂	1,6 %
CO	0,7 %
C ₂ H ₄	0,59%
CH ₂ Cl-CH ₂ Cl	0,11%
O ₂	6 %
N ₂	91 %

par 12,6 l/h de chlore (rapport molaire Cl₂/C₂H₄ = 1,873) à une température de 90°C sur 175 ml d'alumine. Le temps de contact est donc de 0,4 s.

Le taux de transformation de l'éthylène est de 96,6%. On retrouve, dans le gaz, après traitement, l'excès de chlore qui n'a pas réagi, c'est-à-dire 6,1 l/h.