



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 891.910

Classif. Internat. : C07C

Mis en lecture le :

27-07-1982

Le Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle ;**Vu le procès-verbal dressé le 27 janvier 1982 à 14 h. 15**au Service de la Propriété industrielle ;*

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : BASF AKTIENGESELLSCHAFT
Ludwigshafen am Rhein, (Allemagne) (R.F.A.),

repr. par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles

un brevet d'invention pour : Procédé de préparation continue du
dichloro-1,2 éthane,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet
déposée en Allemagne (République Fédérale) le 30 janvier 198
n° P 31 03 109.9

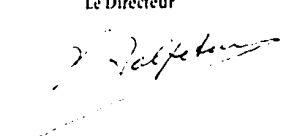
Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 27 juillet 1982

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur


L. SALPETEUR

891910

O.Z. 0050/034911
B. 74 948 DS

DESCRIPTION

jointe à une demande de

BREVET BELGE

déposée par la société dite:

BASF Aktiengesellschaft

ayant pour objet: Procédé de préparation continue du dichloro-
1,2 éthane

Qualification proposée: BREVET D'INVENTION

Priorité d'une demande de brevet déposée en République Fédérale allemande le 30 janvier 1981 sous le n° P 31 03 109.9

L'invention concerne un procédé de préparation continue du dichloro-1,2 éthane en phase liquide par réaction d'éthylène et de chlore en présence d'un catalyseur au fer.

5 En ce qui concerne l'état de la technique, il y a lieu de citer :

- 1) le brevet britannique 1 231 127
- 2) le brevet britannique 1 422 303
- 3) le brevet des Etats-Unis d'Amérique 2 929 852
- 10 4) le brevet allemand (DOS) 2 224 253.

Tous les procédés décrits dans ces quatre brevets donnent des produits secondaires qui doivent être éliminés du produit recherché par une opération de purification, avant que celui-ci ne puisse être utilisé pour une série
15 de destinations, en particulier pour la préparation de chlorure de vinyle.

Ces sous-produits provoquent en outre une réduction du taux d'utilisation de l'éthylène et(ou) du chlore.

Les procédés (1) à (3) emploient comme catalyseur
20 pour la réaction du chlore et de l'éthylène en dichloro-1,2 éthane le chlorure ferrique, qui est un composé hygroscopique. Or, pour éviter la corrosion, le catalyseur doit être anhydre, ce qui exige des mesures technologiques dispendieuses lors de son dosage.

25 Selon (4), la réaction du chlore et de l'éthylène est réalisée dans une installation en acier inoxydable. Il y est relevé que les installations en acier au carbone ont le désavantage de conduire, suite à la corrosion inévitable de cet acier, à la présence dans la zone réactionnelle
30 de concentrations trop élevées en chlorure ferrique, qui provoquent des difficultés lors du traitement subséquent du mélange réactionnel et une augmentation notable des proportions en produits secondaires.

La demanderesse s'était par conséquent fixée comme
35 but de développer un procédé ne possédant plus les désavantages des procédés antérieurs et permettant en particulier d'obtenir une réaction plus sélective du chlore et

de l'éthylène et partant des rendements améliorés, les risques de corrosion étant maintenus à un minimum.

Conformément à l'invention, cet objet est réalisé avec un procédé de préparation continue du dichloro-1,2 éthane par réaction de l'éthylène et du chlore à température accrue en phase liquide essentiellement anhydre et exempte de vapeur d'eau, en présence d'un catalyseur au fer, dans au moins une zone de réaction réalisée en acier inoxydable, suivie de la séparation du mélange réactionnel soutiré de la zone de réaction en produit recherché et produits secondaires, caractérisé en ce que le catalyseur est du fer pulvérulent en fines particules, qui est dosé dans la zone de réaction en des quantités telles que s'y établissent des concentrations en fer, calculé comme chlorure ferrique, comprises entre 50 et 2500 ppm (parties par million de parties de dichloro-1,2 éthane).

Le procédé selon l'invention est réalisé dans la phase liquide, c'est-à-dire que la réaction se déroule en ordre principal en présence de dichloro-1,2 éthane déjà produit. La zone de réaction contient par conséquent principalement du dichloro-1,2 éthane, dans lequel sont introduits de l'éthylène gazeux et du chlore gazeux ou sous une forme liquide. De la phase liquide, c'est-à-dire du mélange réactionnel, on soutire en continu une certaine proportion, qui est séparée par distillation en dichloro-1,2 éthane et sous-produits à point d'ébullition élevé.

Le procédé de l'invention est en règle générale réalisé dans au moins une zone de réaction; celle-ci est avantageusement constituée par un réacteur tubulaire en boucle ou en serpentín, qui permet une élimination plus aisée de la chaleur réactionnelle.

En imprimant aux partenaires de la réaction une vitesse de circulation élevée dans la zone de réaction, on assure un bon mélange des réactifs, indispensable pour empêcher toute sur-concentration locale du chlore. La réalisation du procédé dans un seul réacteur tubulaire en boucle

est préférée.

Une température accrue dans le cadre de l'invention est une température comprise dans la gamme d'environ 85 à environ 150°C. A la pression normale, la température réactionnelle est de préférence choisie dans la gamme de 90 à 120°C. Si la réaction est effectuée sous une pression accrue, qui peut par exemple aller jusqu'à 2 bars, des températures plus élevées jusqu'à 150°C peuvent être utilisées. Des températures plus élevées provoquent une augmentation de la proportion des produits secondaires. La réaction peut en principe être réalisée aussi à des pressions inférieures à 1 bar, mais la réalisation à la pression normale est préférée.

De l'acier inoxydable, dans le cadre de l'invention, est l'acier V₂A ou l'acier V₄A; les réacteurs peuvent aussi être en acier au nickel ou en acier au carbone, si ce dernier est pourvu d'un placage intérieur en un des aciers inoxydables ci-dessus.

L'utilisation comme catalyseur de fer pulvérulent en fines particules est une mesure essentielle pour la réalisation du procédé selon l'invention dans un réacteur en acier inoxydable.

Le fer pulvérulent employé peut avoir une granulométrie comprise entre 10 et 500 μ , les dimensions préférées étant celles comprises entre 50 et 150 μ . Le fer pulvérulent en fines particules est dosé dans la zone de réaction en des quantités telles que les concentrations en fer, calculé comme chlorure ferrique, sont comprises entre 50 et 2500 ppm (parties par million de parties de dichloro-1,2 éthane). La concentration en fer est contrôlée par un prélèvement périodique d'échantillons du mélange réactionnel et la détermination de leur teneur en chlorure ferrique.

Le spécialiste sait que pour une réaction réalisée en continu, il y a lieu de soutirer en continu une proportion déterminée de la phase liquide de la zone de réaction et d'extraire de manière connue du courant soutiré le produit recherché qui, dans le cas du procédé selon l'invention,

est accompagné de sous-produits à point d'ébullition plus élevé.

Il a été constaté que l'addition du catalyseur sous forme de fer pulvérulent en fines particules réduit la proportion des sous-produits formés (comparer l'essai 5 10 de l'exemple 1 et l'essai 3 de l'exemple de comparaison I); en d'autres termes, la réaction de l'éthylène et du chlore se déroule de façon plus sélective dans le sens de la formation de dichloro-1,2 éthane. Une séparation de 10 produits secondaires à point d'ébullition plus bas du produit recherché destiné à la préparation de chlorure de vinyle n'est plus nécessaire et le procédé selon l'invention permet par conséquent de faire l'économie d'une colonne de distillation.

15 Un autre avantage du procédé selon l'invention est le fait que le fer pulvérulent n'est pas hygroscopique et son addition dosée n'implique aucune introduction d'eau ou de vapeur d'eau dans la zone de réaction.

Les paramètres indiqués dans les exemples et essais 20 de comparaison ont été déterminés comme suit :

1. la sélectivité est le pourcentage de l'éthylène mis en oeuvre, qui est transformé en dichloro-1,2 éthane
2. la nature et les concentrations des produits secondaires ont été déterminées par une analyse chromatographique en phase gazeuse du produit de tête et du résidu 25 de la distillation.

Exemple de comparaison I

Dans un réacteur tubulaire à boucle en acier V₂A 30 inoxydable d'une contenance de 300 kg de dichlor-éthane, en service continu, on introduit par heure 71 kg d'éthylène gazeux et 179 kg de chlore gazeux. A l'aide d'un dispositif de dosage relativement compliqué, on ajoute l'une des quantités de chlorure ferrique indiquées dans le tableau 1 35 de façon à obtenir la concentration correspondante par rapport au dichloro-1,2 éthane. Le tableau 1 indique en outre la nature et les proportions des produits secondaires.

res (à point d'ébullition plus élevé) par rapport au dichloro-1,2 éthane et la sélectivité en % en poids par rapport à l'éthylène.

Exemple 1

5 On répète le mode opératoire décrit dans l'exemple de comparaison I, sauf que l'on dose le catalyseur dans la zone de réaction sous forme de fer pulvérulent de qualité technique avec une granulométrie comprise entre 50 et 750 μ .

10 Les concentrations en fer, calculé comme chlorure ferrique, la nature et les proportions des produits secondaires, ainsi que la sélectivité sont indiquées dans le tableau 2.

15 La comparaison des résultats obtenus confirme que le procédé conforme à l'invention donne lieu à la formation de moins de produits secondaires et partant à des rendements supérieurs à ceux des procédés faisant partie de l'état de la technique.

TABLEAU 1

Essai n°	Chlorure ferrique (ppm)	Chlorure d'éthyle (%)	Dichloro -1,2 éthylène trans (%)	Dichloro -1,2 éthylène cis + CHCl ₃ (%)	Trichloro -1,1,2 éthane (%)	Penta- chlor- éthane (%)	Tétra- chloro -1,1,1,2 éthane (%)	Tétra- chloro -1,1,2,2 éthane (%)	Sélec- tivité (%)
1	1 923	0,026	0,008	0,003	0,85	0,007	traces	0,030	99,25
2	1 304	0,025	0,008	0,005	0,83	0,006	traces	0,047	99,33
3	1 092	0,025	0,009	0,005	0,80	0,009	0,05	0,035	99,33
4	1 222	0,054	0,007	traces	0,84	0,012	0,06	0,096	99,22
5	2 363	0,045	0,007	0,005	0,61	0,010	traces	0,088	99,23
6	2 005	0,053	0,010	traces	0,76	0,004	0,02	0,038	99,30

TABLEAU 2

Essai n°	Chlorure ferrique (ppm)	Chlorure d'éthyle (%)	Dichloro -1,2 éthylène trans (%)	Dichloro -1,2 éthylène cis + CHCl ₃ (%)	Trichloro -1,1,2 éthane (%)	Penta- chlor- éthane (%)	Tétra- chloro -1,1,1,2 éthane (%)	Tétra- chloro -1,1,2,2 éthane (%)	Sélec- tivité (%)
7	945	0,009	0,010	traces	0,80	0,004	traces	0,002	99,38
8	1 271	0,007	0,006	traces	0,70	0,004	0,001	0,027	99,45
9	913	0,011	0,008	traces	0,69	0,002	traces	0,009	99,45
10	1 076	0,008	0,014	0,006	0,69	0,003	traces	0,022	99,45
11	1 108	0,010	0,008	0,002	0,64	0,003	traces	0,022	99,47
12	1 320	0,011	0,011	0,005	0,68	0,008	0,001	0,028	

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation continue du dichloro-1,2 éthane par réaction de l'éthylène et du chlore à température accrue en phase liquide essentiellement anhydre et exempte de vapeur d'eau, en présence d'un catalyseur au fer, dans au moins une zone de réaction réalisée en acier inoxydable, suivie de la séparation du mélange réactionnel soutiré de la zone de réaction en produit recherché et produits secondaires, caractérisé en ce que le catalyseur est du fer pulvérulent en fines particules, qui est dosé dans la zone de réaction en des quantités telles que s'y établissent des concentrations en fer, calculé comme chlorure ferrique, comprises entre 50 et 2500 ppm (parties par million de parties de dichloro-1,2 éthane).
2. Utilisation du dichloro-1,2 éthane, préparé par le procédé suivant la revendication 1, pour la synthèse du chlorure de vinyle.

BRUXELLES, le 27 JAN. 1982

P. Pon

BASE AKTIENGESELLSCHAFT

P. Pon BUREAU ANDER HAEGHE

