

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 529 883

②① N° d'enregistrement national :

82 11810

⑤① Int Cl³ : C 07 C 21/06.

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 6 juillet 1982.

③① Priorité

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

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

⑦② Inventeur(s) : George Andrew Olah.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Claude Foiret.

⑤④ Procédé de fabrication de chlorure de vinyle.

⑤⑦ Procédé de fabrication de chlorure de vinyle par conden-
sation du chlorure du méthyle obtenu à partir de méthane ou
de méthanol, suivie d'une oxychloration des produits de
condensation puis d'une déshydrochloration.

La condensation du chlorure de méthyle s'effectue de préfé-
rence en présence d'un catalyseur choisi parmi les oxydes, les
oxyhalogénures ou sulfures des métaux de transition des
groupes IV, V, VI et VII de la table périodique ou encore parmi
les aluminosilicates.

FR 2 529 883 - A1

- 1 -

La présente invention concerne un procédé de fabrication de chlorure de vinyle à partir de chlorure de méthyle.

Le chlorure de vinyle dont la production s'est très fortement développée au cours des trente dernières années sert essentiellement, en tant que monomère, comme produit de base à la fabrication des résines vinyliques chlorées.

A l'origine, le chlorure de vinyle monomère était fabriqué par addition d'acide chlorhydrique sur l'acétylène. Ce procédé est maintenant remplacé par la chloration ou l'oxychloration de l'éthylène avec deshydrochloration thermique des produits obtenus. Ces procédés sont largement décrits dans la littérature comme par exemple dans "Industrial Organic Chemistry" K. WEISSERMEI and H.J ARPE, Verlag Chemie, Weinheim, New-York 1978.

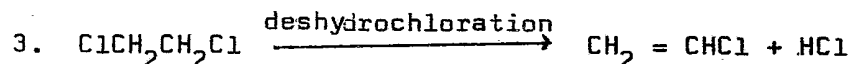
Les procédés actuels de fabrication, basés sur l'éthylène, sont dépendants des sources pétrochimiques en particulier du naphta ou des produits de cracking des hydrocarbures légers.

Le procédé selon l'invention permet de fabriquer le chlorure de vinyle par condensation du chlorure de méthyle suivie d'une oxychloration des produits de condensation qui fournit intermédiairement le dichloréthane. Ce dernier est deshydrochloré d'une manière connue en chlorure de vinyle. Le chlorure de méthyle est habituellement obtenu à partir de méthane ou de méthanol.

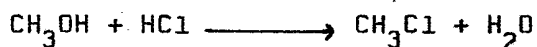
Le procédé peut globalement se schématiser en trois étapes de la façon suivante :

1. $2 \text{ CH}_3\text{Cl} \longrightarrow \text{produit de condensation} + \text{HCl}$
2. $\text{Produits de condensation} + \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{ O}_2$
 $\xrightarrow{\text{oxychloration}} \text{ClCH}_2 \text{ CH}_2 \text{ Cl} + \text{H}_2\text{O}$

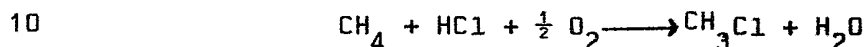
- 2 -



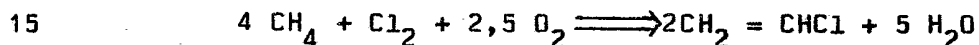
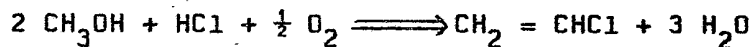
L'acide chlorhydrique de la troisième étape peut être récupéré et recyclé à l'oxychloration des produits de condensation ou à la chloration du méthanol en chlorure de méthyle :



Une autre possibilité de récupération du HCl résiduaire peut être retenue, à savoir : l'oxychloration du méthane :



Suivant la nature de la matière première utilisée, la réaction globale peut être symbolisée par une des deux équations :



La condensation selon la première étape est une réaction chimique connue en elle-même, mais des résultats particulièrement satisfaisants, dus à la diminution des réactions secondaires, sont obtenus lorsqu'elle est effectuée en présence de catalyseur bifonctionnel acide-base, à une température de 250 à 450°C et de préférence comprise entre 325 et 375°C avec une vitesse spatiale horaire des gaz (GHSV) de 50 à 300 et de préférence de 75 à 100. Les catalyseurs bifonctionnels recommandés dérivent des chalconides -oxydes, oxyhalogénures ou sulfures- des métaux de transition des groupes IV, V, VI et VII de la table périodique et particulièrement des chalconides du tantale, niobium, zirconium, tungstène, titane, chrome. Ils sont habituellement déposés sur un support tel que l'alumine, zircone, silice et autres. On peut

encore utiliser comme catalyseurs les aluminosilicates comme la forme acide d'une mordenite ayant un rapport Si/Al d'au moins 10. La condensation peut également s'effectuer en présence d'un diluant inerte, tel que, par exemple, un excès de méthane ou de l'azote.

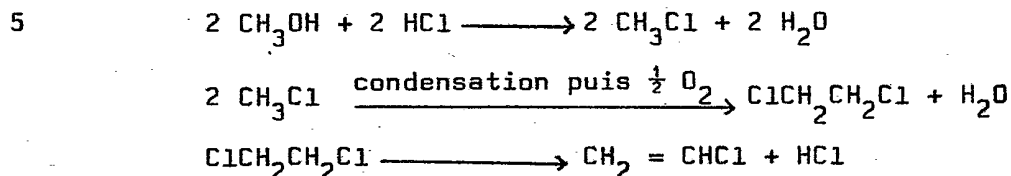
La réaction d'oxychloration s'effectue habituellement en présence de chlorure de cuivre comme catalyseur à des températures comprises entre 200 et 300°C et plus particulièrement voisines de 250°C sous une pression de 1 à 10 bars.

La réaction de deshydrochloration est purement thermique. Le dichloréthane gazeux est transformé en chlorure de vinyle par passage dans un réacteur à une température de 480 à 530°C sous une pression de 5 à 20 bars. En général, environ 50 % du dichloréthane est transformé en chlorure de vinyle, le dichloréthane n'ayant pas réagi étant recyclé.

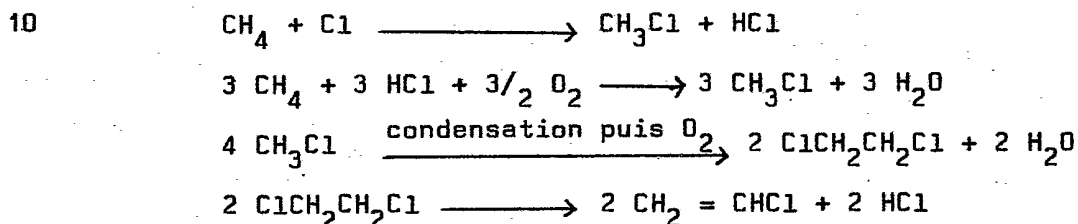
Le chlorure de méthyle peut provenir de la chloration du méthanol ou du méthane.

Un procédé intéressant d'obtention du chlorure de méthyle consiste à faire réagir sur le méthanol de l'acide chlorhydrique, et plus particulièrement l'acide chlorhydrique formé en sous produit de la troisième étape décrite ci-dessus. La réaction peut s'effectuer en phase liquide, entre 180 et 240°C, en présence d'un catalyseur à base habituellement de $ZnCl_2$ sous une pression de 1 à 5 bars. Le rapport molaire HCl/CH_3OH est de préférence compris entre 1,1 et 1,3. Cette réaction peut également s'effectuer en phase vapeur à une température comprise entre 400 et 450°C en présence d'alumine comme catalyseur.

Un tel procédé permet de fabriquer directement en continu le chlorure de vinyle à partir de méthanol en passant par le stade intermédiaire du chlorure de méthyle selon les schémas :



Un schéma voisin peut être envisagé à partir du méthane :



La chloration du méthane peut s'effectuer à une température comprise entre 400 et 450°C sous une légère pression.

Le chlorure de méthyle peut également être obtenu par photochimie. Ces procédés d'obtention du chlorure de méthyle sont par exemple, décrits par : F. ASINGER "Paraffins Chemistry and Technology" Pergamon Press, New-York, 1968. -

20 M.L. POOTSMA "Methods in Free Radical Chemistry", Vol. II, E.S. Huyser, Ed., M. Dekker, New-York 1969 - R. WEISSERMEI and H.J. ARPE "Industrial Organic Chemistry" Verlag Chemie, 1978, pp. 46-47.

Un autre procédé consiste en une chloration ionique du méthane effectuée à une température comprise entre 100 et 500°C et plus particulièrement entre 200° et 325°C en présence d'un catalyseur choisi parmi les halogénures ou oxyhalogénures des métaux des groupes IV, V, VI de la table périodique, comme par exemple le tantale, le niobium, le zirconium, le tungstène,

le titane, le chrome et autres, ou encore parmi les catalyseurs métalliques du groupe VIII, tel que le platine ou le palladium. Ce type de catalyseur est de préférence déposé sur un support approprié tel que l'alumine ou le graphite.

5 On peut encore utiliser les catalyseurs du type Bronstead tel que les acides sulfoniques perfluorés ou les résines acides sulfoniques. Cette chloration ionique est illustrée dans la demande de brevet américain 298390.

De façon générale, le rapport molaire Cl_2/CH_4 est habituellement compris entre 1 et 5 et plus précisément entre 1,5 et 3.

Les exemples suivants servent à illustrer l'invention, les compositions données étant étalonnées, même s'il n'en est pas fait état, pour fournir un taux de conversion

15 total de 100 %.

EXEMPLE 1

Dans un rapport respectif de 3/1 du méthane et du chlore passent dans un réacteur tubulaire à une température de 235°C sur un catalyseur composé de 10 % en poids d'oxyfluorure de tantale déposé sur 90 % en poids d'alumine. Le GHSV

20 est d'environ 50.

Le produit de réaction contenant, outre l'excès de méthane, 96,5 % de chlorure de méthyle et 3,5 % de chlorure d'éthyle ainsi que l'acide chlorhydrique correspondant formé

25 est, sans séparation, passé à travers un second réacteur sur un catalyseur composé de 20 % d'oxyde de tungstène supporté par 80 % d'alumine. Le GHSV est d'environ 80, le mélange gazeux passant sur le catalyseur à la température de 365°C.

Du produit de l'étape de condensation, on extrait

30 le méthane ainsi que le chlorure de méthyle non réagi, qui est

recyclé. La fraction contenant le produit de condensation y compris l'acide chlorhydrique anhydre est mise à réagir avec l'oxygène en présence de CuCl_2 comme catalyseur sous 2 à 3 atmosphères à une température de 220°-240°C. Le 1,2 dichlor-
5 éthane (EDC) obtenu avec un rendement de 95 % et une sélectivité de 98 % est deshydrochloré thermiquement à 500°C.

On obtient le chlorure de vinyle avec 98 % de sélectivité basée sur le dichloréthane. L'acide chlorhydrique formé en sous produit est recyclé via oxychloration.

10 EXEMPLE 2

On fait réagir à 320-370°C en quantité stoechiométrique l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique en présence d'alumine comme catalyseur. Le produit de réaction contenant le chlorure de méthyle, sans séparation, est directement
15 envoyé dans un réacteur de condensation, les conditions de condensation, d'oxychloration et de deshydrochloration restant identiques à celles de l'exemple 1.

EXEMPLE 3

On opère dans les conditions de l'exemple 1, le
20 catalyseur à base d'oxyfluorure de tantale étant remplacé par 0,5 % de palladium déposé sur 99,5 % d'alumine et le catalyseur à base d'oxyde de tungstène de l'étape de condensation étant remplacé par la forme acide de mordenite. On
25 obtient le chlorure de vinyle avec 99 % de sélectivité basée sur le dichloréthane.

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé de fabrication du chlorure de vinyle par condensation du chlorure de méthyle obtenu à partir de méthane ou de méthanol, suivie d'une oxychloration des produits de condensation puis d'une deshydrochloration.
- 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la condensation du chlorure de méthyle s'effectue en présence d'un catalyseur choisi parmi les oxydes, oxyhalogénures ou sulfures des métaux de transition des groupes IV, V, VI et VII de la table périodique, ou encore parmi les aluminosilicates.
- 3 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 2 caractérisé en ce que l'acide chlorhydrique formé à la deshydrochloration est recyclé à l'oxychloration des produits de condensation.
- 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 2 caractérisé en ce que l'acide chlorhydrique formé à la deshydrochloration est recyclé à la chloration du méthanol en chlorure de méthyle.
- 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 2 caractérisé en ce que l'acide chlorhydrique formé à la deshydrochloration est recyclé à l'oxychloration du méthane en chlorure de méthyle.