



Office de la Propriété

Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2041744 C 2001/11/20

(11)(21) 2 041 744

(12) BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT

(13) C

(22) Date de dépôt/Filing Date: 1991/05/02

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1991/11/04

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2001/11/20

(30) Priorité/Priority: 1990/05/03 (90 05 567) FR

(51) Cl.Int.⁵/Int.Cl.⁵ C07C 17/158, C07C 19/02

(72) Inventeurs/Inventors:

Nowocien, Joseph, FR;
Correia, Yves, FR

(73) Propriétaire/Owner:

ATOCHEM, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE DE DECHLORATION DES CHLOROMETHANES SUPERIEURS

(54) Title: PROCESS FOR THE DECHLORINATION OF HIGHER CHLOROMETHANES

(57) Abrégé/Abstract:

L'invention concerne un procédé de déchloration de chlorométhanes supérieurs par l'hydrogène et l'oxygène en présence d'un catalyseur à base d'un métal de la colonne du cuivre ou d'un métal précieux du groupe du platine. Ce procédé a l'avantage de permettre la mise en oeuvre d'une réaction stable en température et sans encrassement du catalyseur.

PRECIS DE LA DIVULGATION:

L'invention concerne un procédé de déchloration de chlorométhanes supérieurs par l'hydrogène et l'oxygène en présence d'un catalyseur à base d'un métal de la colonne du cuivre ou d'un métal précieux du groupe du platine. Ce procédé a l'avantage de permettre la mise en œuvre d'une réaction stable en température et sans encrassement du catalyseur.

PROCEDE DE DECHLORATION DES CHLOROMETHANES SUPERIEURS

La présente invention est un procédé de déchloration de chlorométhanes supérieurs, c'est-à-dire du chloroforme (CHCl_3) et du tétrachlorure de carbone (CCl_4).

Les procédés de synthèse des chlorométhanes à l'échelle industrielle sont basés sur la chloration du méthane ou du chlorure de méthyle (CH_3Cl) et comme cette réaction est facile, ils ne sont pas complètement sélectifs. Par exemple, on ne sait pas produire du chlorure de méthylène (CH_2Cl_2) sans produire du chloroforme et du tétrachlorure de carbone.

Les chlorométhanes sont des intermédiaires de synthèse et si par exemple on utilise seulement le chloroforme, on ne sait pas quoi faire du tétrachlorure de carbone. Il est donc utile de disposer de procédés pour déchlorer un chlorométhane pour faire un produit moins chloré ou même du méthane.

Le brevet US 3 579 596 décrit la réaction du tétrachlorure de carbone ou du chloroforme en phase gazeuse avec de l'hydrogène sur un catalyseur au platine. Selon cet art antérieur, le tétrachlorure de carbone est rétrogradé en chloroforme et en méthane. En opérant selon ce procédé, on constate un encrassement du catalyseur et une instabilité de la température de réaction.

Une réaction semblable est décrite par ALVIN H. WEISS, BALJIT SINGH GAMBHIR et RICHARD B. LEON dans "Hydrodechlorination of carbon tetrachloride", journal of catalysis 22 (1971) page 245-254.

On a maintenant trouvé qu'on pouvait effectuer la déchloration des chlorométhanes supérieurs à l'aide d'hydrogène et d'oxygène sur un catalyseur et que la réaction était stable en température et sans encrassement du catalyseur.

La présente invention est donc un procédé de déchloration de chlorométhanes supérieurs à l'aide d'hydrogène et d'un catalyseur à base d'un métal de la colonne du cuivre ou d'un métal précieux de la colonne 8, du tableau périodique des éléments, caractérisé en ce qu'on opère en présence d'oxygène.

Le procédé de l'invention permet de déchlorer du tétrachlorure de carbone pour produire du chloroforme et du méthane

- 2 -

ou du chloroforme pour produire du chlorure de méthylène et du méthane. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en effectuant la déchloration d'un mélange de chlorométhanes supérieurs. En opérant sur le mélange, on réussit à déchlorer la plus grande partie du tétrachlorure de carbone. 5 Avantageusement, on effectue le procédé de l'invention sur un chlorométhane supérieur en phase gazeuse.

On peut utiliser de l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène pourvu que les composants de ce gaz, autres que l'oxygène, soient inertes dans les conditions de réaction de 10 la présente invention. On utilise avantageusement l'air.

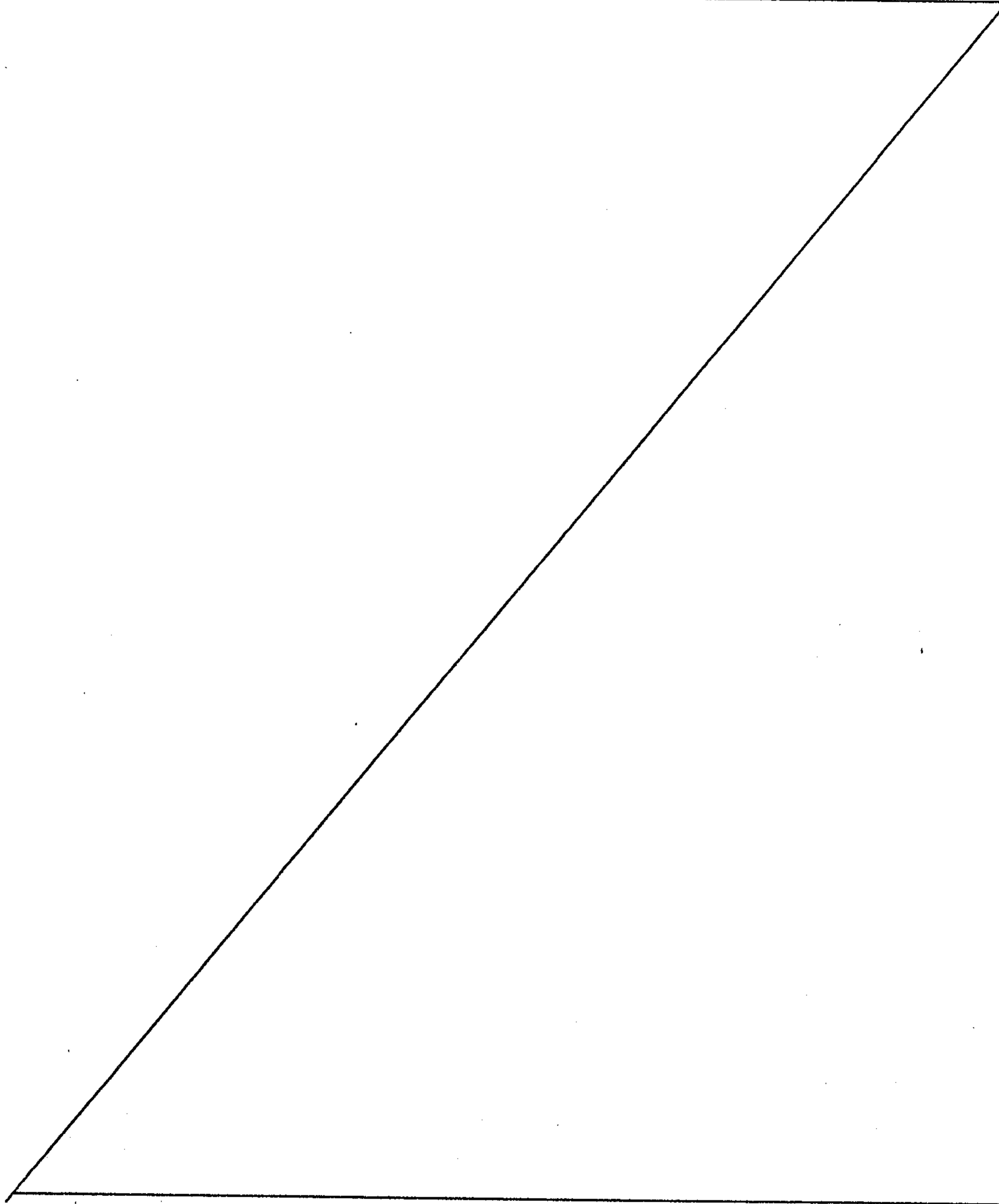
Le catalyseur peut être constitué par un métal déposé sur un support. Le métal est choisi parmi les métaux de la colonne du cuivre, c'est-à-dire le cuivre, l'argent et 15 l'or et parmi les métaux précieux de la colonne 8, c'est-à-dire le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine; il peut être constitué d'un mélange de ces métaux. De préférence, le métal est le platine.

Avantageusement, le support est constitué par des 20 oxydes d'aluminium ou de titane de surface comprise entre 20 et 300 m² par gramme. La teneur en métal est habituellement comprise entre 0,05 et 5%, de préférence 0,1 à 1% en poids de l'ensemble du catalyseur, c'est-à-dire du métal et du support. On peut mettre en oeuvre le procédé de l'invention 25 en faisant passer un courant gazeux de chlorométhane, d'hydrogène et d'oxygène (ou d'air) sur un catalyseur en lit fixe ou en lit fluide. Il suffit ensuite d'un simple refroidissement à l'aide d'un échangeur pour séparer (i) l'hydrogène et l'oxygène (ou l'air) qui n'ont pas réagi ainsi que le méthane et l'acide chlorhydrique (HCl) formés 30 au cours de la réaction et (ii) les hydrocarbures chlorés.

Par exemple si on applique le procédé de l'invention à du tétrachlorure de carbone, les hydrocarbures chlorés peuvent être du tétrachlorure de carbone non réagi,

- 2a -

du chloroforme, du chlorure de méthylène, du perchloréthylène (C_2Cl_4), de l'hexachloroéthane (C_6Cl_6) et du chlorure de méthyle (CH_3Cl). On peut ensuite séparer en partie ou en totalité ces hydrocarbures chlorés, puis recycler le tétrachlorure de carbone en



mélange avec de l'hydrogène et de l'oxygène dans le procédé de l'invention.

La réaction peut être conduite sous pression réduite ou sous des pressions égales ou supérieures à la pression atmosphérique, jusqu'à 10 bars. La température de la réaction est avantageusement comprise entre 30 et 350°C et de préférence entre 100 et 250°C.

Le rapport molaire H₂/chlorométhanes supérieurs est supérieur à l'unité et de préférence compris entre 1 et 10. L'oxygène qui peut être envoyé sous forme d'air, est avantageusement compris entre 0,01 et 5 % en moles par rapport à l'hydrogène. Le temps de séjour défini comme le rapport du volume de catalyseur au débit des réactifs hydrogène plus chlorométhanes supérieurs plus oxygène ou gaz contenant l'oxygène exprimé dans les conditions normales (pression atmosphérique et 0°C), est compris entre 0,1 et 10 secondes et de préférence entre 0,5 et 5.

EXEMPLE

Un réacteur est constitué d'un tube vertical de verre à double enveloppe, le tube intérieur a un diamètre intérieur de 26 mm et une hauteur de 850 mm. On dispose dans le tube intérieur, en partant du haut, 600 mm d'anneaux en verre 5 mm X 5 mm, puis 110 mm de catalyseur et enfin, 60 mm des anneaux de verre précédents.

Le réacteur est alimenté en réactifs par le haut. A l'intérieur du catalyseur on a disposé 3 sondes de température T1 à 20 mm en dessous du niveau haut de catalyseur, T2 30 mm sous T1, c'est-à-dire à 50 mm en dessous du niveau haut de catalyseur et T3 50 mm sous T2, c'est-à-dire à 100 mm en dessous du niveau haut de catalyseur. En sortie du réacteur on a disposé un condenseur à -30°C pour retenir les hydrocarbures chlorés, ensuite les gaz sont lavés à l'eau pour piéger HCl enfin les gaz restants passent dans un compteur.

Le réacteur ci-dessus est chargé avec un catalyseur à 0,5 % de platine déposé sur une alumine de 125 m²/g, on introduit un mélange d'hydrogène de CCl₄ et d'air.

Les conditions opératoires et les résultats sont ras-

semblés dans le tableau 1.

A titre d'exemple comparatif, on procède de la manière suivante :

- On interrompt l'introduction d'air et on constate une décroissance du taux de conversion du tétrachlorure de carbone, de la productivité du lit et la montée du perchloréthylène (PER) et de l'hexachloroéthane (Hexa). Les conditions opératoires et les résultats sont groupés au bas du tableau 1.

- Sur un catalyseur neuf, on procède à un essai dans les conditions identiques mais en absence d'air. Les conditions opératoires et les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

On constate, à travers ces essais, que l'ajout d'oxygène permet d'éviter l'encrassement du catalyseur et un meilleur contrôle de la température ; l'oxygène est presque entièrement retrouvé sous forme d'eau.

Dans les tableaux 1 et 2, le temps de séjour est exprimé comme le rapport de volume du catalyseur au volume des réactifs, N_2 , CCl_4 , O_2 , N_2 dans les conditions normales TPN.

Dans les tableaux, la température du bain est la température du fluide circulant dans la double enveloppe, le rapport H_2/CCl_4 est un rapport molaire et l'air est exprimé en % en volume de l'hydrogène introduit.

TABLEAU 1

N. de mar- che cumu- lées	Bilans températures			Conditions			Sélectivité/ccl4 réagi								
	Bain °C	T1	T2	T3	H ₂ Ccl ₄	Air H ₂ vol.	Temp séjour se- conde	Taux con- ver- sion Ccl ₄	Hccl ₃ %	CH ₄ %	CH ₂ C ₁₂ %	PER %	Hexa %	CH ₃ Cl %	
9	38	169	73	42	8,3	2,5	1,75	80,1	1190	59,6	37,8	1,3	0,4	0,06	0,53
13	60	145	85	62	8,4	0,56	1,79	72,3	1062	67,7	30,1	1,05	0,5	0,3	0,37
83	60	160	95	65	8,65	5	1,72	33,6	1048	58,2	38,6	1,07	0,09	0,03	1,96
111	60	160	97	67	8,2	5	1,71	72,2	1085	57,7	38,9	1,06	0,08	0,07	2,27
156	60	159	95	66	8,5	5	1,72	71,5	1035	57,5	39,4	0,95	0,08	0,05	2,01
204	60	157	93	66	8,4	5	1,72	70,1	1030	58,1	38,7	0,77	0,03	0,06	2,39
259	60	158	92	66	8,5	5	1,72	70,2	1019	57,6	38,3	0,8	0,03	0,05	2,5
300	60	158	91	66	8,6	5	1,72	70,3	1010	57,1	39,1	0,9	0,07	0,05	2,9
325	120	153	151	130	8,3	0	1,79	83,4	1235	72,0	25,0	0,9	1,93	0,19	-
372	118	130	133	138	8	0	1,79	48,2	743	77,2	18,5	0,68	1,77	1,84	-
392	140	140	152	155	8	0	1,79	42,7	657	68,3	22,6	0,93	3,69	4,45	-

TABLEAU 2

N. de mar- che cumu- lées °C	Bilans températures			Conditions			Selectivité/ccl4 réagi		
	Bain	T1	T2	T3	Air		CH ₂ Cl ₂		PER %
					E ₂ ccl ₄ mo- taire	E ₂ H ₂ vol.	HCCl ₃ %	CH ₄ %	
3,30	100	188	180	112	8,0	0	1,85	90,8	1471
21	100	154	162	123	8,0	0	1,85	90,5	1409
48	90	115	102	94	8,0	0	1,85	34,1	517,2
69	120	157	158	160	8,0	0	1,85	87,7	1317
93	120	148	147	153	8,0	0	1,85	78,1	1203
117	120	144	140	145	8,0	0	1,85	63,9	1000
141	130	153	149	152	8,0	0	1,85	58,5	939
166	130	148	143	142	8,0	0	1,85	40,8	653
189	160	176	173	170	8,0	0	1,85	35,8	594

- 7 -

REVENDICATIONS

1. Procédé de déchlororation d'un chlorométhane supérieur à l'aide d'hydrogène et d'un catalyseur à base d'un métal de la colonne du cuivre ou d'un métal précieux de la colonne 8 du tableau périodique des éléments, caractérisé en ce qu'on opère en présence d'oxygène et en ce que le rapport molaire H_2 sur chlorométhane supérieur est supérieur à 1.

10

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le chlorométhane supérieur est le tétrachlorure de carbone.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le catalyseur est constitué par ledit métal déposé sur un support en oxyde d'aluminium ou de titane de surface comprise entre 20 et 300 m^2/g .

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la teneur en métal est comprise entre 0,05 et 5% en poids de l'ensemble métal plus support.

20 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la teneur en métal est comprise entre 0,1 à 1% en poids de l'ensemble métal plus support.

6. Procédé selon la revendication 1, 2, 3, 4 ou 5, caractérisé en ce que la température est comprise entre 30 et 350°C.

30 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la température est comprise entre 100 et 250°C.

- 8 -

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le temps de séjour est compris entre 0,1 et 10 secondes.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le rapport molaire H_2 sur chlorométhane supérieur est compris entre 1 et 10.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le rapport 10 oxygène sur hydrogène en mole est compris entre 0,01 et 5%.

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le rapport oxygène sur hydrogène en mole est compris entre 0,01 et 5%.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le métal est le platine.