



N° 891.170

Classif. Internat. : C-1B

Mis en lecture le :

16 -03- 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 18 novembre 19 81 à 15 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 pour l'obtention de mélanges gazeux contenant de l'hydrogène chloré et de l'anhydride carbonique anhydres

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet déposée en Allemagne (République Fédérale) le 20 novembre 1980, n° P 30 43 735.5

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 15 décembre 19 81.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

L. SALPETEUR

O.Z. 0050/034759
B. 74 783 DS

DESCRIPTION

jointe à une demande de

BREVET BELGE

déposée par la société dite:

BASF Aktiengesellschaft

ayant pour objet: Procédé pour l'obtention de mélanges gazeux
contenant de l'hydrogène chloré et de l'an-
hydride carbonique anhydres

Qualification proposée: BREVET D'INVENTION

Priorité d'une demande de brevet déposée en République Fédé-
rale allemande le 20 novembre 1980 sous le n° P 30 43 735.5

B 74 783

RD/LB

- 2 -

L'invention concerne un procédé de préparation de mélanges gazeux contenant de l'hydrogène chloré et de l'anhydride carbonique, essentiellement anhydres, à partir de résidus organiques contenant du chlore, de l'hydrogène et du carbone, ainsi que des métaux comme impuretés, par combustion de ces résidus sous pression accrue et à très haute température avec de l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène, le refroidissement et la purification des produits de la combustion donnant un gaz contenant de l'hydrogène chloré et de l'anhydride carbonique substantiellement anhydre.

Concernant l'état connu de la technique, il y a lieu de citer :

- (1) le brevet allemand (DOS) 2 827 761 ;
- (2) la demande de brevet allemand P 30 24 610.7, déposée le 28 juin 1980.

Lors de la préparation du dichloro-1,2 éthane, du chlorure de vinyle et d'autres hydrocarbures chlorés, la distillation produit des résidus volatils et d'autres à point d'ébullition élevé. Comme les installations sont pratiquement entièrement construites avec des matériaux métalliques et une attaque par corrosion,

même minime, ne peut être entièrement empêchée, les résidus de distillation restant dans la partie inférieure des colonnes contiennent inévitablement des sels de métaux tels que FeCl_3 , NiCl_2 et CrCl_3 .

Ces résidus peuvent être soumis à une combustion comme décrit dans le brevet (1). Après cette combustion, les sels se trouvent à l'état d'oxyde et de chlorures et sont extraits dans la zone de refroidissement par un lavage à l'acide chlorhydrique. Ce lavage à l'acide chlorhydrique permet d'en éliminer la majeure partie, les fractions résiduelles, qui représentent des teneurs déjà difficiles à déceler, se retrouvant avec les plus fines particules de suie, formées pendant la combustion, dans le courant de gaz contenant l'hydrogène chloré, qui est le produit recherché.

Comme ce courant de gaz est destiné à servir de réactif dans des réactions subséquentes, par exemple dans une réaction d'oxychloruration, comme décrit dans (2), il est souhaitable qu'il soit aussi exempt que possible de matières solides, afin d'assurer une longue durée d'activité aux catalyseurs utilisés dans ces réactions.

Pour l'élimination de matières solides de produits gazeux, l'on connaît deux techniques principales. La première technique consiste à faire passer le gaz

contenant des matières solides à travers un cyclone. Dans la deuxième technique, la séparation des matières solides se fait dans une couche filtrante en un tissu très fin.

Les deux techniques permettent une purification plus poussée du gaz, mais celui-ci renferme encore toujours des traces de chlorures de métaux, qui traversent probablement le dispositif d'extraction en se sublimant. Les deux techniques exigent en outre un entretien intensif.

La demanderesse s'était par conséquent fixée comme but de développer un procédé ne possédant plus les désavantages des procédés connus.

Conformément à l'invention, cet objet est réalisé avec un procédé pour l'obtention de mélanges gazeux contenant de l'hydrogène chloré et de l'anhydride carbonique essentiellement anhydres, à partir de résidus organiques contenant du chlore, de l'hydrogène, du carbone et des métaux, par combustion de ces résidus dans une chambre de combustion équipée de dispositifs de refroidissement, à des températures supérieures à 2000°C et sous des pressions de 1 à 100 bars, avec un mélange gazeux favorisant la combustion, comprenant plus de 80 % en volume d'oxygène, les produits de la combustion principalement gazeux qui, à la sortie de la chambre de combustion, se trouvent à des températures

2

comprises entre 200 et 800°C, étant refroidis dans une première zone de refroidissement a) à une température comprise dans la gamme de 80 à 10°C et les produits de tête essentiellement gazeux, quittant la zone de refroidissement, étant soumis à au moins une phase de traitement b) supplémentaire, éventuellement avec une élimination concomitante de l'eau, procédé caractérisé en ce que la phase de traitement b) consiste en un traitement des produits de tête essentiellement gazeux, dans une installation appropriée, avec de l'acide chlorhydrique sous forme de gouttelettes d'un diamètre moyen inférieur à 500 μ .

Le procédé selon l'invention permet de transformer en produits exploitables des substances organiques contenant du chlore, du carbone, de l'hydrogène et éventuellement de l'oxygène ou des mélanges de substances renfermant du chlore, surtout les produits liquides de ce genre. A titre d'exemples de tels produits, on peut mentionner les substances organiques liquides, qui constituent les résidus de distillation de la préparation du chlorure de vinyle. Dans les résidus organiques à traiter conformément à l'invention, les proportions respectives de l'hydrogène et du chlore doivent être telles qu'à 1 g d'hydrogène correspondent au maximum 35,5 g de chlore. La combustion des résidus organiques contenant du chlore est effectuée avec un mélange gazeux constitué à plus de 80 % en volume d'oxygène; l'oxygène à 100 % est préféré. La

12



combustion doit être réalisée dans des conditions telles que dans les produits de la combustion, toute formation de suie et de chlore est évitée.

Ceci est avantageusement réalisé en déterminant en continu, à l'aide d'analyseurs adéquats, la teneur en CO et en Cl_2 des gaz de combustion et en adaptant le débit d'oxygène ou le débit du gaz de combustion aux valeurs trouvées.

Les proportions respectives de l'oxygène et du résidu organique contenant du chlore doivent être réglées de manière à empêcher, dans les conditions données, toute formation de chlore libre.

La combustion est normalement effectuée sous une pression comprise dans la gamme de 1 à 100 bars; les pressions avantageuses vont de 2 à 30 et surtout de 4 à 10 bars.

La combustion est effectuée à des températures supérieures à 2000°C , de préférence supérieures à 2200°C et en particulier supérieures à 2500°C . Cette opération est avantageusement réalisée dans une chambre de combustion équipée de dispositifs pour l'évacuation de la chaleur produite, par exemple entourée d'une chemise réfrigérante. 70 % de la chaleur de combustion sont avantageusement récupérés par la production de vapeur.

La chambre de combustion peut être réalisée en acier au carbone normal, pourvu d'un revêtement en un

métal ou en un alliage métallique résistant à l'acide chlorhydrique et au chlore. L'enveloppe réfrigérante sert à ramener la température des produits de la combustion et des réactions, qui se déroulent pendant celle-ci, entre 200 et 800 et de préférence entre 500 et 700°C, température à laquelle les produits réactionnels quittent la chambre de combustion. Si les résidus organiques à traiter contiennent des quantités minimales de métaux lourds, la température de sortie des produits de combustion est de préférence maintenue légèrement supérieure à 500°C.

Les produits réactionnels quittant la chambre de combustion sont refroidis dans une première zone de refroidissement a) à une température comprise dans la gamme de 80 à 10 et de préférence de 60 à 40°C.

Ladite zone de refroidissement est avantageusement un réacteur à circulation, dans une partie duquel est prévu un dispositif de refroidissement. Dans cette zone de refroidissement, les produits de la combustion sont lavés avec une solution saturée d'hydrogène chloré, qui est maintenue en circulation par l'introduction des produits réactionnels dans le circuit, par exemple à l'aide d'une pompe mammoth, et la majeure partie des chlorures de métaux et de la suie est retenue dans la première zone de refroidissement.

Pour maintenir le liquide dans la zone de refroidissement, constituée par le réacteur à circulation, au niveau voulu, on peut soutirer du réacteur un volume de liquide constant par unité de temps, ou on peut transférer la phase liquide par un trop-plein dans un évaporateur, dans lequel la concentration de la solution en acide chlorhydrique est abaissée jusqu'à 20 % environ. La solution d'acide chlorhydrique est ensuite évacuée avec les impuretés de l'évaporateur et partant du système.

Il est également possible d'éliminer les quantités limitées de suie, récoltées dans la première zone de refroidissement a), avec une petite fraction de la solution saturée d'acide chlorhydrique et de recycler cette fraction avec les substances organiques contenant du chlore dans la zone de combustion.

La solution aqueuse d'acide chlorhydrique, utilisée dans la zone de refroidissement a), est principalement constituée de l'eau formée à la combustion et saturée d'hydrogène chloré. En général, il n'est pas nécessaire de diluer cette solution par une addition d'eau supplémentaire.

La concentration de la solution en acide chlorhydrique dépend de la température et de la pression. Pour une pression de 2,68 bars et une température de 60°C dans la zone de refroidissement a), par exemple,

on obtient une solution avec une concentration en HCl d'environ 40 % en poids.

Les produits de tête, quittant la zone de refroidissement a), sont essentiellement des produits gazeux, constitués principalement d'hydrogène chloré et d'anhydride carbonique, ainsi que de vapeur d'eau en fonction de la tension de vapeur, avec des proportions mineures d'oxyde de carbone et contenant de la suie finement divisée et de fines particules solides de chlorures des métaux de transition. La température, à laquelle ces produits de tête quittent la zone de refroidissement a), se situe normalement entre 10 et 80°C et de préférence entre 40 et 60°C.

Il a été trouvé que les traces de sels de métaux et les fines particules de suie, qui sont entraînées par le produit de tête, quittant la zone de refroidissement a), peuvent être séparées en soumettant celui-ci à un traitement supplémentaire par l'acide chlorhydrique, éventuellement fortement refroidi, sous forme de très fines gouttelettes, provoquant un refroidissement encore plus poussé et un abaissement de la tension partielle de vapeur d'eau.

Conformément au procédé selon l'invention, les produits de tête, quittant la zone de refroidissement a), sont soumis, dans une installation appropriée, à une phase de traitement b) supplémentaire.

11

Le courant gazeux à purifier est de préférence introduit par le haut de l'installation de traitement, le lavage se faisant en courants parallèles. Un lavage à contre-courant est cependant aussi possible.

L'acide de lavage est introduit au sommet de l'installation de traitement sous forme de très fines gouttelettes, dont le diamètre moyen est de préférence inférieur à 500 μ . Celles-ci sont, par exemple, obtenues par pulvérisation du liquide à travers le jet de gaz ou à l'aide d'un appareil laveur à jet. La distribution des dimensions des gouttelettes dépend entre autres du diamètre de la tuyère de projection du gaz et(ou) du liquide et du gradient de pression.

Dans la pratique, la distribution adéquate des dimensions des gouttelettes peut être déterminée par des essais préliminaires. La phase opératoire b) du procédé selon l'invention doit être réalisée avec une proportion d'acide chlorhydrique concentré (acide de lavage) comprise entre 5 et 25 litres pour 1000 litres de produit de tête gazeux, provenant de la phase opératoire a).

Le refroidissement concomitant du courant de gaz à purifier, qui constitue le mode de réalisation préféré du procédé de l'invention, est réalisé en refroidissant l'acide de lavage de la phase opératoire b)

à une température comprise entre -10 et -15°C en faisant circuler celui-ci à l'aide d'une pompe à travers un échangeur de chaleur en graphite.

Il peut être avantageux de disposer en aval de l'installation de traitement un séparateur de brouillard pour l'élimination de gouttelettes de liquide éventuellement entraînées par le courant des produits gazeux purifiés.

La phase opératoire b) est utilement réalisée sous une pression de l'ordre de 2 à 10 bars, de manière à pouvoir amener les produits réactionnels sans compression additionnelle dans la phase d'oxychloruration. Le traitement selon l'invention peut cependant aussi être effectué à une pression plus réduite.

L'installation à utiliser pour la phase opératoire b) est connue en soi. Les dimensions de celle-ci sont à choisir en règle générale de façon que la longueur représente 5 à 30 fois le diamètre de sa section. La vitesse du courant de produits gazeux dans la phase opératoire b) est à régler de façon à obtenir une durée de séjour de 0,1 à 10 et de préférence de 0,5 à 5 secondes du gaz dans l'installation.

Des gouttelettes d'acide chlorhydrique d'un

6

diamètre moyen égal ou inférieur à 500 μ sont obtenues sans problème avec les appareils laveurs à jet ou à Venturi de la firme Wiegand, Karlsruhe, en réglant les proportions respectives d'acide concentré et de gaz entre 5 et 25 litres d'HCl pour 100 litres normaux de gaz.

L'invention est illustrée ci-après à l'aide d'un exemple et d'exemples de comparaison. Les parties et pourcentages cités dans ceux-ci sont, sauf indication contraire, en poids.

ESSAIS DE COMPARAISON A ET B ET EXEMPLE

Dans les essais de comparaison A et B et l'exemple, on purifie par heure 200 m³ normaux de produits gazeux. La température de ceux-ci à la sortie de la zone de refroidissement a) est de 60°C; à la sortie de la deuxième zone de refroidissement b), celle-ci est de -14°C dans les deux essais A et B ; dans le mode opératoire conforme à l'invention, on règle la phase opératoire b) à la même température. Pour les deux essais A et B, la pression est réglée à 6 bars. Le diamètre moyen des gouttelettes est supérieur à 500 μ .

ESSAI A

On soumet les produits d'une combustion de résidus organiques au procédé de traitement décrit dans le brevet (1).

Après le refroidissement du gaz dans la zone de refroidissement a) et dans une zone de refroidissement b) additionnelle, on détermine les teneurs en sels de métaux et en matières solides. Les valeurs obtenues étaient les suivantes :

Fe (chlorure ou oxyde)	:	100 μg par m^3 de gaz
Ni	:	10 μg par m^3 de gaz
Cr	:	10 μg par m^3 de gaz
Mo	:	10 μg par m^3 de gaz ;

la teneur en suie était voisine de 1 mg par m^3 de gaz.

ESSAI B

On répète le mode opératoire de l'essai de comparaison A, en faisant cependant passer les produits quittant la zone de refroidissement a) à travers un cyclone et une bougie Chamberlain en polypropylène avec des pores de 1 μ .

La filtration est suivie du passage dans une zone de refroidissement supplémentaire comme dans l'essai A, dans laquelle la tension partielle de

vapeur d'eau est réduite à des valeurs acceptables.

Les teneurs en sels de métaux s'établissent comme suit :

Fe (chlorure ou oxyde)	: 10 μg par m^3 de gaz
Ni	: traces
Cr	: traces
Mo	: traces ;

la teneur résiduelle en suie est encore de 10 μg par m^3 de gaz.

EXEMPLE

Les produits gazeux décrits pour les essais de comparaison A et B sont soumis en des quantités identiques au procédé conforme à l'invention.

A la sortie de la zone de refroidissement a), le gaz possède une température de 60°C. Dans la phase opératoire b) selon l'invention, on utilise un acide de lavage refroidi à -15°C, qui donne à la sortie de la phase opératoire b) un gaz possédant une température de -14°C. La pression est réglée à 6 bars.

Les proportions respectives de l'acide de lavage et des produits gazeux est de 15 litres d'acide pour 1000 litres normaux de gaz.

Après le passage du stade opératoire b), on fait passer un volume relativement important de gaz, de l'ordre de 100 m^3 , à travers une solution d'acide sulfurique pour déterminer les teneurs en métaux et

à travers un papier-filtre ultra-fin pour la détermination de la teneur résiduelle en suie.

Les deux déterminations sont négatives, c'est-à-dire que les produits gazeux purifiés conformément à l'invention sont exempts d'ions de métaux et de particules de suie.

REVENDECATIONS

1. Procédé pour l'obtention de mélanges gazeux contenant de l'hydrogène chloré et de l'anhydride carbonique essentiellement anhydres, à partir de résidus organiques contenant du chlore, de l'hydrogène, du carbone et des métaux, par combustion de ces résidus dans une chambre de combustion équipée de dispositifs de refroidissement, à des températures supérieures à 2000°C et sous des pressions de 1 à 100 bars, avec un mélange gazeux favorisant la combustion, comprenant plus de 80 % en volume d'oxygène, les produits de la combustion principalement gazeux qui, à la sortie de la chambre de combustion, se trouvent à des températures comprises entre 200 et 800°C, étant refroidis dans une première zone de refroidissement a) à une température comprise dans la gamme de 80 à 10°C et les produits de tête essentiellement gazeux, quittant la zone de refroidissement, étant soumis à au moins une phase de traitement b) supplémentaire, éventuellement avec une élimination concomitante de l'eau, procédé caractérisé en ce que la phase de traitement b) consiste en un traitement des produits de tête essentiellement gazeux, dans une installation appropriée,

avec de l'acide chlorhydrique sous forme de goutte-
lettes d'un diamètre moyen inférieur à 500 μ .

2. Procédé suivant la revendication 1, caracté-
risé en ce que le traitement à l'acide est réalisé
avec de l'acide chlorhydrique concentré, refroidi
à une température inférieure à 0°C.

BRUXELLES, le 18 NOV. 1981

P. Pon

~~BASE~~ AKTIENGESellschaft

P. Pon BUREAU SANDER HAEGHEN

