

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 01901

(54)

Procédé de fabrication de chlorure de cyanogène.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). C 01 C 3/00.

(22)

Date de dépôt..... 5 février 1982.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : RFA, 5 février 1981, n° P 31 03 963.4.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 31 du 6-8-1982.

(71)

Déposant : Société dite : SKW TROSTBERG AG, résidant en RFA.

(72)

Invention de : Ulrich Kriele, Horst Michaud et Alois Michlbauer.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

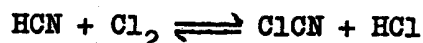
Mandataire : Cabinet Plasseraud,
84, rue d'Amsterdam, 75009 Paris.

Procédé de fabrication de chlorure de cyanogène.

L'invention concerne la préparation de chlorure de cyanogène par décomposition thermique de chlorure de cyanuryle.

5 Le chlorure de cyanogène est un réactif important lors de la synthèse de composés organiques, comme par exemple des produits pharmaceutiques, des agents sucrants synthétiques, les parasitocides, etc.

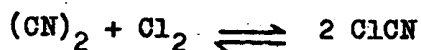
La préparation de chlorure de cyanogène a lieu en
10 général par chloruration d'acide cyanhydrique suivant l'équation



Cette préparation est rendue difficile non seulement en raison de la disponibilité problématique des matériaux de
15 départ, mais également en raison de l'élimination, nécessaire pour des raisons de protection de l'environnement, de l'acide chlorhydrique fortement dilué qui se forme.

Du fait de la formation de chlorure de sodium pollué par du cyanure, la transformation d'une solution aqueuse de
20 cyanure de sodium à l'aide de chlore ne convient pas.

La fabrication de chlorure de cyanogène, décrite dans le brevet allemand N° 24 42 161, suivant l'équation



présente l'inconvénient que le cyanogène est difficile à
25 préparer.

L'invention a par conséquent pour but de fournir un procédé économique pour fabriquer du chlorure de cyanogène, en évitant les inconvénients mentionnés.

Ce problème est résolu grâce à un procédé pour
30 fabriquer du chlorure de cyanogène par décomposition thermique de chlorure de cyanuryle sur un catalyseur à charbon actif par inversion de la réaction de formation, caractérisé en ce que le chlorure de cyanuryle est dépolymé-

risé sur du charbon actif chauffé à 480-800°C.

La trimérisation du chlorure de cyanogène en chlorure de cyanuryle au contact d'un catalyseur au charbon actif est connue, et est décrite par exemple dans le brevet allemand N° 833 490. Il s'agit d'une réaction d'équilibre, 5 l'équilibre se trouvant presque totalement du côté du chlorure de cyanuryle dans des gammes de température allant de 350 à 400°C. Lors d'une augmentation supplémentaire de la température, il y a reformation des produits de départ. Cependant, il se forme alors en quantités croissantes du chlore et du 10 cyanogène.

Il a à présent été trouvé que, de façon surprenante, on pouvait empêcher dans une large mesure la formation de chlore et de cyanogène lors de la décomposition thermique de chlorure de cyanuryle en utilisant le procédé conforme 15 à l'invention.

De préférence, la température du charbon actif est de 580 à 680°C, et notamment de 620 à 680°C. On obtient alors du chlorure de cyanogène pratiquement exempt d'impuretés, notamment de HCN. La vapeur de chlorure de cyanuryle 20 est amenée sur le catalyseur au charbon actif de préférence en une quantité telle qu'il s'établisse un rapport de 0,6 à 0,7 l de catalyseur par kg de chlorure de cyanogène formé. La durée de la réaction (temps de contact du chlorure de cyanuryle avec le catalyseur) est, de préférence, de 10 à 40 s, et 25 pour des raisons pratiques notamment de 10 à 20 s.

Comme enceinte réactionnelle contenant le charbon actif on utilise de préférence un tube en quartz ou aussi un tube en graphite. L'enceinte réactionnelle est chauffée avantageusement dans trois zones successives et de façon 30 avantageuse par voie électrique. De ce fait, la zone de réaction proprement dite, qui doit recevoir la chaleur principale, peut être chauffée de façon optimale, sans que l'équilibre réactionnel soit affecté défavorablement dans la zone suivante par un échauffement trop important.

Le chlorure de cyanuryle est amené à l'enceinte réactionnelle contenant le charbon actif de préférence de façon continue, et le gaz provenant de la réaction est évacué et traité de façon continue. Le chlorure de cyanuryle non transformé contenu dans le gaz provenant de la réaction ainsi que le chlore et le cyanogène formés lors de la réaction sont avantageusement recyclés à l'enceinte réactionnelle, de façon discontinue ou continue suivant le mode de travail.

Un avantage particulier du procédé suivant l'invention réside dans le fait que l'on travaille sans solvant ; de ce fait le chlorure de cyanogène formé ne contient pas d'humidité qui perturberait son traitement ultérieur.

La présente invention sera mieux comprise à l'aide de la description ci-après d'un mode de réalisation préféré mais non limitatif à l'échelle industrielle illustré par le dessin annexé dans lequel la figure unique 1 est un schéma fonctionnel d'une installation pour la mise en oeuvre du procédé.

A partir du réservoir A, constitué dans le cas le plus simple par le conteneur de livraison, on introduit du chlorure de cyanuryle pulvérulent par portions dans le récipient de fusion B, par l'intermédiaire d'un sas. Le récipient de fusion est chauffé électriquement (directement) ou au moyen d'huile caloportrice (indirectement) jusqu'à des températures supérieures au point de fusion du chlorure de cyanuryle (150°C). La masse fondue est soutirée de façon continue du récipient de fusion au moyen d'une pompe de dosage dont la tête peut être chauffée et est envoyée dans l'évaporateur C. La chaleur nécessaire pour l'évaporation est amenée par chauffage électrique du fond en R. La vapeur ascendante de chlorure de cyanuryle arrive dans l'enceinte réactionnelle D chargée de charbon actif et chauffée électriquement de l'extérieur suivant trois zones successives. Un thermocouple pouvant se déplacer dans le lit de catalyseur centralement dans le sens longitudinal permet de déterminer

de façon précise la zone de transformation et en fonction de cela régler la température depuis l'extérieur par une régulation thermique correspondante. Le gaz provenant de la réaction quitte la tête de l'enceinte réactionnelle D à environ 500°C et est refroidi jusqu'à environ 200°C dans la conduite de sortie. Le chlorure de cyanuryle non transformé, environ 7% de la quantité initiale, est séparé du courant gazeux dans deux séparateurs E_1 et E_2 montés en parallèle et fonctionnant alternativement et est renvoyé à l'évaporateur C. Le chlorure de cyanogène, qui contient encore du chlore et du cyanogène, est dirigé sur une colonne de séparation F par l'intermédiaire de dépoussiéreurs classiques, par exemple en matériau céramique. La tête de la colonne est munie d'un réfrigérant qui, à une température de 5°C, débarrasse le gaz s'échappant vers le haut et qui est enrichi en cyanogène et en chlore, du chlorure de cyanogène restant. Dans le fond de la colonne s'accumule du chlorure de cyanogène d'une pureté supérieure à 99%. Alors que le mélange cyanogène/chlore est ramené dans l'évaporateur C, le chlorure de cyanogène obtenu sous forme liquide peut être amené au lieu de son utilisation ultérieure, ou peut être obtenu sous forme gazeuse à 13°C, par l'intermédiaire d'un évaporateur.

Les exemples suivants montrent la dépendance de la formation du chlorure de cyanogène (rendement et pureté) à l'égard du temps de séjour (temps de contact) et de la température de la réaction.

Exemple 1.-

Un tube en quartz, d'une longueur de 50 cm et d'une section transversale de 10 cm², a été rempli de 60, 90, 120, 150 et 180 cm³ de charbon actif puis on a conduit à travers ce tube, à 600°C, un courant constant de vapeur de chlorure de cyanuryle. Les produits réactionnels ont été débarrassés du chlorure de cyanuryle non transformé dans un séparateur en verre refroidi à 16°C, disposé en aval, et le poids de chlorure de cyanuryle non transformé est déterminé à la fin

de chaque expérience. Les pourcentages ainsi que les teneurs en cyanogène et en chlorure de cyanogène dans le gaz provenant de la réaction se rapportent au chlorure de cyanuryle mis en oeuvre.

5	Temps de séjour	Chlorure de cyanuryle non transformé	Cyanogène	Chlorure de cyanogène
	s	% en poids	% en poids	% en poids
10	15	10,0	5,0	78,5
	20	7,5	3,5	83,7
	25	5,5	3,0	87,4
	30	4,5	3,0	91,4
	35	2,5	3,0	93,5
15	40	1,5	3,0	94,0

La différence pour obtenir 100% est toujours constituée par du chlore qui se forme en rapport stoechiométrique par rapport au cyanogène.

Exemple 2.-

20 Dans un tube en graphite rempli de charbon actif, on envoie, à différentes températures, une quantité de vapeur de chlorure de cyanuryle qui correspond à un temps de séjour de 15 secondes. Comme décrit à l'exemple 1, on détermine les teneurs en chlorure de cyanuryle non transformé,

25 en cyanogène et en chlorure de cyanogène. Le tableau suivant indique les pourcentages rapportés au chlorure de cyanuryle introduit.

	Température °C	Chlorure de cyanuryle non transformé % en poids	Cyanogène % en poids	Chlorure de cyanogène % en poids
5	560	24,3	4,3	65,4
	580	13,0	4,5	76,4
	600	9,0	4,8	79,7
	620	5,8	5,1	83,1
	640	3,2	5,4	84,0
10	660	1,8	5,6	85,0

Comme il va de soi et comme il résulte d'ailleurs déjà de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à celui de ses modes d'application, non plus qu'à ceux des modes de réalisation de ses diverses parties, ayant été
 15 plus particulièrement envisagés ; elle en embrasse, au contraire, toutes les variantes.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de chlorure de cyanogène par décomposition thermique de chlorure de cyanuryle sur un catalyseur en charbon actif par inversion de la réaction de formation, caractérisé par le fait que le chlorure de cyanuryle est dépolymérisé sur du charbon actif chauffé à 480-800°C.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la température du charbon actif est de 580 à 680°C.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que le chlorure de cyanuryle est transformé en ayant recours à 0,6-0,7 l de catalyseur par kg de chlorure de cyanogène formé.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le temps de contact du chlorure de cyanuryle avec le catalyseur est de 10 à 20 secondes.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'enceinte réactionnelle contenant le charbon actif est un tube en quartz.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'enceinte réactionnelle contenant le charbon actif est un tube en graphite.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'enceinte réactionnelle est chauffée suivant trois zones successives.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que le chlorure de cyanuryle est amené de façon continue à l'enceinte réactionnelle contenant le charbon actif, et que le gaz provenant de la réaction est évacué et traité de façon continue.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que le chlorure de cyanuryle non transformé ainsi que le chlore et le cyanogène formés lors de la réaction sont recyclés à l'enceinte réactionnelle.

2499056

