

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 843 743

②① N° d'enregistrement national : **02 10596**

⑤① Int Cl⁷ : C 01 B 17/45

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 23.08.02.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 27.02.04 Bulletin 04/09.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SOLVAY SA Société anonyme belge
— BE.

⑦② Inventeur(s) : MATHIEU VERONIQUE et LAMBERT
ALAIN.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : SOLVAY SA.

⑤④ PROCÉDE DE FABRICATION DE SO₂F₂ ET DE SO₂CIF.

⑤⑦ Procédé pour la fabrication de SO₂F₂ selon lequel on
introduit du SO₂CIF dans une étape de réaction en phase
gazeuse avec du fluorure d'hydrogène.

FR 2 843 743 - A1



Procédé de fabrication de SO₂F₂ et de SO₂ClF

La présente invention concerne un procédé de fabrication de fluorure de sulfuryle (SO₂F₂) et un procédé intégré de fabrication de SO₂F₂ et de SO₂ClF.

Le SO₂F₂ est utilisable comme agent de fumigation, en particulier comme substitut du bromure de méthyle. Le SO₂ClF peut être utilisé comme réactif,
5 notamment pour la fabrication d'édulcorants.

Le brevet US 3,320,030 concerne la fabrication de SO₂F₂ et de SO₂ClF par réaction de SO₂, de chlore et de fluorure d'hydrogène sur un catalyseur comprenant du charbon actif et un bifluorure alcalin. Ce procédé ne permet pas de produire du SO₂F₂ avec une productivité satisfaisante. En particulier, la
10 désactivation rapide du catalyseur rend difficile une exploitation industrielle de ce procédé dans des conditions économiquement acceptables. De plus, le rapport entre le SO₂F₂ et le SO₂ClF est sujet à des fluctuations importantes au cours du temps, ce qui est indésirable lorsqu'on veut effectuer la co-production industrielle des deux produits.

15 L'invention vise à remédier à ces problèmes.

L'invention concerne dès lors un procédé pour la fabrication de SO₂F₂ comprenant l'introduction dans une étape de réaction en phase gazeuse de précurseurs du SO₂F₂ contenant au moins du SO₂ClF et de fluorure d'hydrogène.

Il est entendu que le terme « introduction de précurseurs du SO₂F₂
20 contenant au moins du SO₂ClF » requiert l'introduction dans l'étape de réaction en phase gazeuse de SO₂ClF préexistant, ce qui est différent du procédé décrit dans le brevet US 3,320,030, dans lequel le seul SO₂ClF qui réagirait avec du fluorure d'hydrogène de manière à fabriquer du SO₂F₂ aurait été formé in situ.

Par précurseurs du SO₂F₂, on entend désigner des composés susceptibles
25 de former du SO₂F₂ par réaction avec du fluorure d'hydrogène, tels qu'en particulier le SO₂ClF, le SO₂Cl₂ ou un mélange, de préférence équimolaire, comprenant du SO₂ et de Cl₂. Dans le procédé selon l'invention, la teneur en SO₂ClF dans les précurseurs du SO₂F₂ est généralement d'au moins 80% molaire. Souvent cette teneur est supérieure ou égale à 90% molaire. De
30 préférence elle est supérieure ou égale à 95% molaire. De manière particulièrement préférée, elle est supérieure ou égale à 99% molaire. Un précurseur constitué essentiellement de SO₂ClF est tout particulièrement préféré.

La réaction est souvent effectuée en présence d'un catalyseur. Ce catalyseur comprend souvent un matériau microporeux. De préférence le catalyseur est à base de charbon actif. Dans ce cas, la surface spécifique BET du catalyseur est généralement supérieure ou égale à 700 m²/g, de préférence supérieure ou égale à 900m²/g. La surface spécifique BET du catalyseur est généralement inférieure ou égale à 3000 m²/g, de préférence inférieure ou égale à 2000m²/g. Des exemples particuliers de charbons actifs utilisables sont ceux commercialisés sous les dénominations respectives NORIT[®] RB3 et CARBOTECH[®] AG2-4.

10 Dans le procédé selon l'invention, la réaction est généralement effectuée à une température supérieure ou égale à 150°C. De préférence, la température est supérieure ou égale à 175°C. De manière particulièrement préférée, la température est supérieure ou égale à 200°C. Dans le procédé selon l'invention, la réaction est généralement effectuée à une température inférieure ou égale à 300°C. De préférence, la température est inférieure ou égale à 275°C. De manière particulièrement préférée, la température est inférieure ou égale à 250°C.

20 Dans le procédé selon l'invention, la réaction est généralement effectuée à une pression supérieure ou égale à 1 bar. De préférence, la pression est supérieure ou égale à 2 bar. Dans le procédé selon l'invention, la réaction est généralement effectuée à une pression inférieure ou égale à 10 bar. De préférence, la pression est inférieure ou égale à 5 bar.

25 Dans le procédé selon l'invention, le rapport molaire entre le fluorure d'hydrogène et la somme de précurseurs du SO₂F₂ introduits dans l'étape en phase gazeuse est généralement supérieur ou égal à 1. Souvent, ce rapport est supérieur ou égal à 2. De préférence, ce rapport est supérieur ou égal à environ 3. Dans le procédé selon l'invention, le rapport molaire entre le fluorure d'hydrogène et la somme de précurseurs du SO₂F₂ introduits dans l'étape en phase gazeuse est généralement inférieur ou égal à 10. Souvent, ce rapport est inférieur ou égal à 5. De préférence, ce rapport est inférieur ou égal à environ 4.

30 Il a été trouvé que lorsque le procédé selon l'invention est mis en œuvre en présence d'un catalyseur tel que décrit plus haut, il est possible d'ajuster le temps de contact et les débits des réactifs de manière à atteindre des conversions très élevées de précurseurs du SO₂F₂, en particulier de SO₂ClF, tout en conservant une productivité élevée en SO₂F₂ et une bonne stabilité du catalyseur. Une conversion typique est supérieure ou égale à 95%. De préférence la conversion

est supérieure ou égale à 99%. Le procédé selon l'invention permet d'atteindre une conversion de 100%.

Dans un mode préféré de réalisation du procédé selon l'invention, la réaction est effectuée en l'absence substantielle de chlore. Par absence
5 substantielle de chlore, on entend désigner une teneur en chlore moléculaire dans le milieu réactionnel inférieure ou égale à 10% en poids. Une teneur en chlore dans le milieu réactionnel inférieure ou égale à 1% en poids est plus particulièrement préférée. Une teneur en chlore dans le milieu réactionnel inférieure ou égale à 1000 ppm en poids est encore plus particulièrement
10 préférée. Dans une variante, le milieu réactionnel est totalement exempt de chlore.

Dans un deuxième mode préféré de réalisation du procédé selon l'invention, les précurseurs du SO_2F_2 et le fluorure d'hydrogène introduits dans l'étape en phase gazeuse sont essentiellement exempts de chlorure d'hydrogène.
15 Par essentiellement exempt de chlorure d'hydrogène, on entend désigner une teneur en chlorure d'hydrogène dans les précurseurs du SO_2F_2 ou le fluorure d'hydrogène inférieure ou égale à 10% en poids. Une teneur en chlorure d'hydrogène inférieure ou égale à 1% en poids est plus particulièrement préférée. Une teneur en chlorure d'hydrogène inférieure ou égale à 1000 ppm en poids est encore plus particulièrement préférée.
20

Les deux modes préférés de réalisation du procédé selon l'invention décrits ci-avant permettent d'éviter de façon particulièrement efficace la désactivation de catalyseurs à base de charbon actif. Une combinaison de ces deux modes préférés de réalisation du procédé selon l'invention est tout particulièrement
25 préférée.

Dans un autre aspect, l'invention concerne un procédé intégré de fabrication de SO_2F_2 et éventuellement de SO_2ClF comprenant
(a) une première étape dans laquelle on fait réagir du fluorure d'hydrogène avec du SO_2 et du chlore et/ou avec du SO_2Cl_2 de manière à obtenir du SO_2ClF
30 (b) une deuxième étape dans laquelle on fait réagir au moins une partie du SO_2ClF obtenu à l'étape (a) avec du fluorure d'hydrogène, de préférence selon le procédé selon l'invention décrit plus haut.

L'étape (a) est effectuée de préférence en phase gazeuse, de préférence en présence d'un catalyseur à base de charbon actif tel que décrit plus haut.

35 L'étape (a) est généralement effectuée à une température inférieure ou égale à 150°C. De préférence, la température est inférieure ou égale à 130°C. De

manière tout particulièrement préférée, la température est inférieure ou égale à 120°C. L'étape (a) est généralement effectuée à une température supérieure ou égale à 50°C. De préférence, la température est supérieure ou égale à 80°C. De manière tout particulièrement préférée, la température est supérieure ou égale à 100°C. De manière encore plus particulièrement préférée, la température est supérieure ou égale à 105°C.

Il a été trouvé que à l'intérieur de la gamme de température tout particulièrement préférée, il est possible d'obtenir du SO₂ClF sans co-production de SO₂F₂, avec un rendement et une sélectivité élevés.

L'étape (a) est généralement effectuée à une pression telle que décrite plus haut pour le procédé de fabrication de SO₂F₂ selon l'invention.

Il a été trouvé que lorsque l'étape (a) est mise en œuvre en présence d'un catalyseur tel que décrit plus haut, il est possible d'ajuster le temps de contact et les débits des réactifs de manière à atteindre des conversions de précurseurs du SO₂ClF correspondant à celles décrites plus haut dans le contexte des conversions de précurseurs du SO₂F₂ et que des avantages analogues sont obtenus.

Par précurseur du SO₂ClF, on entend désigner des composés susceptibles de former du SO₂ClF par réaction avec du fluorure d'hydrogène, tels qu'en particulier le SO₂Cl₂ ou un mélange, de préférence équimolaire, comprenant du SO₂ et du Cl₂.

Dans le procédé intégré de fabrication du SO₂F₂ et éventuellement de SO₂ClF selon l'invention, le rapport molaire entre le fluorure d'hydrogène et la somme de précurseurs du SO₂ClF introduits dans l'étape (a) est généralement supérieur ou égal à 1. Souvent, ce rapport est supérieur ou égal à 1,05. De préférence, ce rapport est supérieur ou égal environ 1,1. Dans le procédé selon l'invention, le rapport molaire entre le fluorure d'hydrogène et la somme de précurseurs du SO₂ClF introduits dans l'étape (a) est généralement inférieur ou égal à 3. Souvent, ce rapport est inférieur ou égal à 2. De préférence, ce rapport est inférieur ou égal environ 1,5.

L'étape (b) est de préférence le procédé selon l'invention décrit plus haut. Toutefois d'autres voies de transformation de SO₂ClF en SO₂F₂ peuvent être envisagées telles que par exemple une dismutation du SO₂ClF en phase gazeuse sur un catalyseur à base de charbon actif tel que décrit plus haut.

Dans une variante du procédé intégré de fabrication de SO₂F₂ et éventuellement de SO₂ClF, on soumet le mélange réactionnel issu de l'étape (a)

à une opération de séparation telle que par exemple une distillation, destinée à concentrer le SO₂ClF et à réduire sa teneur en HCl préalablement à l'introduction dans l'étape (b). Le cas échéant, cette séparation est avantageusement effectuée de manière à fournir un SO₂ClF essentiellement exempt de chlorure d'hydrogène, tel que décrit plus haut.

Le cas échéant, du chlore moléculaire présent peut également être séparé par exemple par distillation.

Dans un aspect particulier, la séparation est effectuée de manière à récupérer d'une part une fraction comprenant du SO₂ClF destinée à l'introduction dans l'étape (b) et d'autre part au moins une fraction constituée essentiellement de SO₂ClF. Cette dernière fraction peut être sortie du procédé et utilisée à d'autres fins, éventuellement après un traitement de finition.

L'invention concerne aussi le procédé d'obtention du SO₂ClF conforme à l'étape (a), au départ de SO₂Cl₂ ou de SO₂ et de chlore par réaction avec du fluorure d'hydrogène, tel que décrit ci-avant.

Les exemples ci-après entendent illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

Exemple 1 SO₂ClF + HF => SO₂F₂

La réaction a été réalisée dans un réacteur métallique tubulaire de 1,3 cm de diamètre et de 30 cm de longueur, placé dans un four. 25 ml de catalyseur (charbon actif de type Norit® RB3) ont été introduits dans le réacteur et balayés sous hélium à la température d'essai pendant 0,5 h.

Du HF a ensuite été introduit pendant 30 à 60 min. Après cette période, les réactifs ont été alimentés à des débits ajustés en fonction du temps de contact voulu sous une pression de 3 bars.

Les produits de réaction obtenus au cours du temps ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse en ligne.

On a introduit un précurseur du SO₂F₂ constitué essentiellement de SO₂ClF, et de HF dans un rapport molaire HF/SO₂ClF égal à 3. Les deux réactifs étaient essentiellement exempts de chlore moléculaire et de chlorure d'hydrogène. La température de la réaction était de 225°C. Le temps de contact était de 11s. La conversion de SO₂ClF était de 100%. On a observé une productivité en SO₂F₂ de 1,4 kg par kg de catalyseur et par h. La production a été effectuée pendant 280 h sans désactivation du catalyseur.

Exemple 2 = Mélange $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ (1 mol : 1 mol) + HF => SO_2ClF

La réaction a été effectuée de la même manière qu'à l'exemple 1 mais dans les conditions et avec les résultats suivants :

5 On a introduit un mélange équimolaire de SO_2 et de Cl_2 et du HF dans un rapport molaire HF/($\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$) égal à 1,1. La température de la réaction était de 110°C . Le temps de contact était de 30 s. La conversion de $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ était de 100%. On a observé une productivité en SO_2ClF de 0,9 kg par kg de catalyseur et par h. La production a été effectuée pendant plus de 390 h sans désactivation du catalyseur.

10 Exemple 3 (comparaison) = Mélange $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ (1 mol : 1 mol) + HF => SO_2F_2

La réaction a été effectuée de la même manière qu'à l'exemple 2 mais dans les conditions et avec les résultats suivants :

15 Le rapport molaire HF/($\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$) était égal à 9,5. La température de la réaction était de 250°C . Le temps de contact était de 30s. La conversion de $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ était de 100%. On a observé une productivité en SO_2F_2 de 0,05 kg par kg de catalyseur et par h. Au bout de 5 h une désactivation substantielle du catalyseur a été observée.

20 A conversion égale des précurseurs, le procédé selon l'invention permet une productivité améliorée en SO_2F_2 tout en évitant une désactivation rapide du catalyseur.

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé pour la fabrication de SO_2F_2 comprenant l'introduction dans une étape de réaction en phase gazeuse de précurseurs du SO_2F_2 contenant au moins du SO_2ClF et de fluorure d'hydrogène.
- 5 2 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel la teneur en SO_2ClF est d'au moins 80% molaire de la somme de précurseurs du SO_2F_2 introduits dans l'étape de réaction.
- 3 - Procédé selon la revendication 2 dans lequel la teneur en SO_2ClF est d'au moins 95% molaire de la somme de précurseurs du SO_2F_2 introduits dans l'étape de réaction.
- 10
- 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel la réaction est effectuée en présence d'un catalyseur à base de charbon actif.
- 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel la réaction est effectuée à une température de 150 à 300°C et à une pression de 1 à 10 bar.
- 15
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel la réaction est effectuée en l'absence substantielle de chlore.
- 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel les précurseurs du SO_2F_2 et le fluorure d'hydrogène introduits dans l'étape en phase gazeuse sont essentiellement exempts de chlorure d'hydrogène.
- 20
- 8 - Procédé intégré de fabrication de SO_2F_2 et éventuellement de SO_2ClF comprenant
- (a) une première étape dans laquelle on fait réagir du fluorure d'hydrogène avec du SO_2 et du chlore et/ou avec du SO_2Cl_2 de manière à former du SO_2ClF ,
- 25 (b) une deuxième étape dans laquelle on fait réagir au moins une partie du SO_2ClF obtenu à l'étape (a) avec du fluorure d'hydrogène selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 7.

9 - Procédé selon la revendication 8, dans lequel l'étape (a) est effectuée en phase gazeuse en présence d'un catalyseur à base de charbon actif à une température inférieure ou égale à 150°C.

5 10 - Procédé selon la revendication 8 ou 9 dans lequel l'étape (a) est effectuée à une température supérieure à 100°C et ne dépassant pas 120°C.

11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, selon lequel, préalablement à l'étape (b), le mélange réactionnel issu de l'étape (a) est soumis à une opération de séparation destinée à concentrer le SO_2ClF et à réduire sa teneur en HCl .

10 12 - Procédé selon la revendication 11, dans lequel la séparation est effectuée de manière à récupérer d'une part une fraction comprenant du SO_2ClF destinée à l'introduction dans l'étape (b) et d'autre part au moins une fraction constituée essentiellement de SO_2ClF .

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 3 687 626 A (MICHAEL RICHARD O ET AL) 29 août 1972 (1972-08-29) * le document en entier *	1-12	C01B17/45
A	DE 199 42 374 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 31 mai 2000 (2000-05-31) * revendications; exemple 9 *	1-12	
D,A	GB 1 017 323 A (ALLIED CHEM) 19 janvier 1966 (1966-01-19)		
A	US 4 087 377 A (FUJIOKA GEORGE S ET AL) 2 mai 1978 (1978-05-02)		
A	US 4 950 464 A (FUJIOKA GEORGE S ET AL) 21 août 1990 (1990-08-21)		
A	US 4 102 987 A (COOK DAVID M ET AL) 25 juillet 1978 (1978-07-25)		
A	EP 1 125 890 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 22 août 2001 (2001-08-22)		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C01B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 mai 2003		Zalm, W	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0210596 FA 624891

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 2-05-2003

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3687626	A	29-08-1972	AUCUN	
DE 19942374	A	31-05-2000	DE 19942374 A1	31-05-2000
			AU 1653800 A	19-06-2000
			CA 2352869 A1	08-06-2000
			CN 1328537 T	26-12-2001
			WO 0032549 A1	08-06-2000
			EP 1135356 A1	26-09-2001
			JP 2002531426 T	24-09-2002
GB 1017323	A	19-01-1966	US 3320030 A	16-05-1967
			DE 1208296 B	05-01-1966
US 4087377	A	02-05-1978	AUCUN	
US 4950464	A	21-08-1990	JP 2935524 B2	16-08-1999
			JP 3005307 A	11-01-1991
US 4102987	A	25-07-1978	AUCUN	
EP 1125890	A	22-08-2001	DE 10006247 A1	16-08-2001
			AU 1840501 A	16-08-2001
			CN 1308014 A	15-08-2001
			EP 1125890 A1	22-08-2001
			JP 2001261309 A	26-09-2001
			US 2001014308 A1	16-08-2001

EPO FORM P0465