

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 Cl<sup>7</sup> : 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 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> ET DE SO<sub>2</sub>CIF.

⑤⑦ Procédé pour la fabrication de SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> selon lequel on  
introduit du SO<sub>2</sub>CIF dans une étape de réaction en phase  
gazeuse avec du fluorure d'hydrogène.

**FR 2 843 743 - A1**



Procédé de fabrication de SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> et de SO<sub>2</sub>ClF

La présente invention concerne un procédé de fabrication de fluorure de sulfuryle (SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) et un procédé intégré de fabrication de SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> et de SO<sub>2</sub>ClF.

Le SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> est utilisable comme agent de fumigation, en particulier comme substitut du bromure de méthyle. Le SO<sub>2</sub>ClF peut être utilisé comme réactif,  
5 notamment pour la fabrication d'édulcorants.

Le brevet US 3,320,030 concerne la fabrication de SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> et de SO<sub>2</sub>ClF par réaction de SO<sub>2</sub>, 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 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> et le SO<sub>2</sub>ClF 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 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> comprenant l'introduction dans une étape de réaction en phase gazeuse de précurseurs du SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> contenant au moins du SO<sub>2</sub>ClF et de fluorure d'hydrogène.

Il est entendu que le terme « introduction de précurseurs du SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>  
20 contenant au moins du SO<sub>2</sub>ClF » requiert l'introduction dans l'étape de réaction en phase gazeuse de SO<sub>2</sub>ClF préexistant, ce qui est différent du procédé décrit dans le brevet US 3,320,030, dans lequel le seul SO<sub>2</sub>ClF qui réagirait avec du fluorure d'hydrogène de manière à fabriquer du SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> aurait été formé in situ.

Par précurseurs du SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, on entend désigner des composés susceptibles  
25 de former du SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> par réaction avec du fluorure d'hydrogène, tels qu'en particulier le SO<sub>2</sub>ClF, le SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou un mélange, de préférence équimolaire, comprenant du SO<sub>2</sub> et de Cl<sub>2</sub>. Dans le procédé selon l'invention, la teneur en SO<sub>2</sub>ClF dans les précurseurs du SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub>ClF 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 m<sup>2</sup>/g, de préférence supérieure ou égale à 900m<sup>2</sup>/g. La surface spécifique BET du catalyseur est généralement inférieure ou égale à 3000 m<sup>2</sup>/g, de préférence inférieure ou égale à 2000m<sup>2</sup>/g. Des exemples particuliers de charbons actifs utilisables sont ceux commercialisés sous les dénominations respectives NORIT<sup>®</sup> RB3 et CARBOTECH<sup>®</sup> 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 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, en particulier de SO<sub>2</sub>ClF, tout en conservant une productivité élevée en SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 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  $\text{SO}_2\text{F}_2$  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  $\text{SO}_2\text{F}_2$  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  
20 encore plus particulièrement préférée.

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  $\text{SO}_2\text{F}_2$  et éventuellement de  $\text{SO}_2\text{ClF}$  comprenant  
(a) une première étape dans laquelle on fait réagir du fluorure d'hydrogène avec du  $\text{SO}_2$  et du chlore et/ou avec du  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  de manière à obtenir du  $\text{SO}_2\text{ClF}$   
30 (b) une deuxième étape dans laquelle on fait réagir au moins une partie du  $\text{SO}_2\text{ClF}$  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 SO<sub>2</sub>ClF sans co-production de SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, 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 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub>ClF correspondant à celles décrites plus haut dans le contexte des conversions de précurseurs du SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> et que des avantages analogues sont obtenus.

Par précurseur du SO<sub>2</sub>ClF, on entend désigner des composés susceptibles de former du SO<sub>2</sub>ClF par réaction avec du fluorure d'hydrogène, tels qu'en particulier le SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou un mélange, de préférence équimolaire, comprenant du SO<sub>2</sub> et du Cl<sub>2</sub>.

Dans le procédé intégré de fabrication du SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> et éventuellement de SO<sub>2</sub>ClF selon l'invention, le rapport molaire entre le fluorure d'hydrogène et la somme de précurseurs du SO<sub>2</sub>ClF 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 SO<sub>2</sub>ClF 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 SO<sub>2</sub>ClF en SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> peuvent être envisagées telles que par exemple une dismutation du SO<sub>2</sub>ClF 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 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> et éventuellement de SO<sub>2</sub>ClF, 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 SO<sub>2</sub>ClF 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 SO<sub>2</sub>ClF 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 SO<sub>2</sub>ClF destinée à l'introduction dans l'étape (b) et d'autre part au moins une fraction constituée essentiellement de SO<sub>2</sub>ClF. 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 SO<sub>2</sub>ClF conforme à l'étape (a), au départ de SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou de SO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub>ClF + HF => SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

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 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> constitué essentiellement de SO<sub>2</sub>ClF, et de HF dans un rapport molaire HF/SO<sub>2</sub>ClF 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 SO<sub>2</sub>ClF était de 100%. On a observé une productivité en SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 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 =>  $\text{SO}_2\text{ClF}$

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  $\text{SO}_2$  et de  $\text{Cl}_2$  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  $110^\circ\text{C}$ . 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  $\text{SO}_2\text{ClF}$  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 =>  $\text{SO}_2\text{F}_2$

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  $250^\circ\text{C}$ . 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  $\text{SO}_2\text{F}_2$  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  $\text{SO}_2\text{F}_2$  tout en évitant une désactivation rapide du catalyseur.

## RE V E N D I C A T I O N S

- 1 - Procédé pour la fabrication de  $\text{SO}_2\text{F}_2$  comprenant l'introduction dans une étape de réaction en phase gazeuse de précurseurs du  $\text{SO}_2\text{F}_2$  contenant au moins du  $\text{SO}_2\text{ClF}$  et de fluorure d'hydrogène.
- 5            2 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel la teneur en  $\text{SO}_2\text{ClF}$  est d'au moins 80% molaire de la somme de précurseurs du  $\text{SO}_2\text{F}_2$  introduits dans l'étape de réaction.
- 3 - Procédé selon la revendication 2 dans lequel la teneur en  $\text{SO}_2\text{ClF}$  est d'au moins 95% molaire de la somme de précurseurs du  $\text{SO}_2\text{F}_2$  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  $\text{SO}_2\text{F}_2$  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  $\text{SO}_2\text{F}_2$  et éventuellement de  $\text{SO}_2\text{ClF}$  comprenant
- (a) une première étape dans laquelle on fait réagir du fluorure d'hydrogène avec du  $\text{SO}_2$  et du chlore et/ou avec du  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  de manière à former du  $\text{SO}_2\text{ClF}$ ,
- 25 (b) une deuxième étape dans laquelle on fait réagir au moins une partie du  $\text{SO}_2\text{ClF}$  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<sub>2</sub>ClF 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<sub>2</sub>ClF destinée à l'introduction dans l'étape (b) et d'autre part au moins une fraction constituée essentiellement de SO<sub>2</sub>ClF.

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 E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

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 AU 1653800 A CA 2352869 A1 CN 1328537 T WO 0032549 A1 EP 1135356 A1 JP 2002531426 T	31-05-2000 19-06-2000 08-06-2000 26-12-2001 08-06-2000 26-09-2001 24-09-2002
GB 1017323	A	19-01-1966	US 3320030 A DE 1208296 B	16-05-1967 05-01-1966
US 4087377	A	02-05-1978	AUCUN	
US 4950464	A	21-08-1990	JP 2935524 B2 JP 3005307 A	16-08-1999 11-01-1991
US 4102987	A	25-07-1978	AUCUN	
EP 1125890	A	22-08-2001	DE 10006247 A1 AU 1840501 A CN 1308014 A EP 1125890 A1 JP 2001261309 A US 2001014308 A1	16-08-2001 16-08-2001 15-08-2001 22-08-2001 26-09-2001 16-08-2001

EPO FORM P0465