



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1013616A3

NUMERO DE DEPOT : 09800788

Classif. Internat. : C07C

Date de délivrance le : 07 Mai 2002

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 30 Octobre 1998 à 24H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : JACQUES Philippe, SOLVAY S.A. - Resarch and Technology
Brussels Center, Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : CHLORATION D'ETHYLENE OBTENU PAR CRACKING D'HYDROCARBURES.

INVENTEUR(S) : Strebelle Michel, rue sombre 84, B-1150 Bruxelles (BE); Petitjean André, rue du Comte 36, B-5140 Sombrefe (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Pour expédition certifiée conforme

L. WUYTS
CONSEILLER

Bruxelles, le 07 Mai 2002
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WUYTS
CONSEILLER

Chloration d'éthylène obtenu ^{par} ~~pour~~ cracking d'hydrocarbures

La présente invention concerne un procédé de cracking de produits pétroliers simplifié qui est couplé à une chloration de l'éthylène.

A ce jour, on effectue toujours le cracking de divers produits pétroliers lourds pour former de l'éthylène. Celui-ci est séparé des sous-produits légers tels que l'hydrogène, le méthane et l'éthane par des procédés coûteux et complexes.

Par ailleurs, plusieurs voies de valorisation directe d'éthane en chlorure de vinyle sont connues dans la littérature :

- oxychloration d'éthane en lit fluide et valorisation des sous-produits
- 10 - chloration non catalytique à haute température
- oxychloration en bain de sels fondus.

Aucune n'a toutefois trouvé d'application industrielle jusqu'à présent.

D'autre part, il est également connu que le vapocraquage d'éthane conduit à un mélange riche en éthylène. En effet, on observe une sélectivité proche de 80 % pour une conversion d'éthane de l'ordre de 70 %. L'investissement d'un tel type de craquage est malheureusement très lourd et n'a donc pas abouti à un procédé industriellement utilisable de cracking directement dédié à une production de 1,2-dichloréthane et de chlorure de vinyle.

La présente invention a pour but d'alléger le coût d'un vapocraqueur en renonçant à des séparations complexes et sans intérêt pour la fabrication de 1,2-dichloréthane. A cet effet une étape de chloration de l'éthylène en présence des impuretés habituellement obtenues permet de séparer le produit utile sous forme de 1,2-dichloréthane.

Le procédé de l'invention a pour avantages qu'il ne nécessite :

- 25 - pas de valorisation des produits lourds,
- pas de séparation de l'éthylène du mélange éthylène-éthane-méthane et hydrogène.

Un autre avantage réside dans le fait que l'on peut récupérer l'éthane et le recycler au four de craquage. Pour ce faire on utilise de préférence un procédé par absorption désorption dans un solvant organique chloré. Des exemples de tels solvants organiques chlorés sont le 1,2-dichloréthane, le tétrachlorure de carbone ou le chlorobenzène. Le 1,2-dichloréthane convient particulièrement bien dans le procédé de l'invention.

Plus particulièrement l'invention se rapporte à un procédé dans lequel on
chlore de l'éthylène en présence des impuretés obtenues lors du cracking de
produits pétroliers en particulier, lors du cracking (ou vapocraquage) d'éthane.
Cette réaction est réalisée de manière remarquablement sélective dans une phase
5 liquide (de préférence du 1,2-dichloroéthane essentiellement) contenant un
catalyseur dissous tel que FeCl_3 ou un autre acide de Lewis. On peut
avantageusement combiner ce catalyseur à des catalyseurs tels que des chlorures
alcalins. Un couple ayant donné de bons résultats est le couple FeCl_3 avec du
 LiCl comme système catalytique.

10 Dans ces conditions, on observe que l'on obtient essentiellement du 1,2-
dichloroéthane par chloration additive de l'éthylène et qu'il y a inhibition des
réactions de substitution conduisant à la formation de 1,1,2-trichloroéthane ainsi
qu'à des réactions de chloration du méthane, de l'éthane et de l'hydrogène. Ceci
permettant d'éviter des séparations complexes de l'éthylène des produits
15 co-produits lors d'un cracking de produits pétroliers et particulièrement d'un
vapoc cracking produisant de l'éthane et de l'éthylène.

Le procédé de chloration selon l'invention est de préférence conduit à des
températures comprises entre 30 et 150 °C. De bons résultats ont été obtenus
tant à une température inférieure au point d'ébullition à pression atmosphérique
20 ou même à une pression supérieure à la pression atmosphérique. Ces
dispositions permettent le cas échéant de récupérer utilement la chaleur de
réaction.

En outre on opère le procédé de l'invention généralement dans un milieu
liquide organique chloré. De préférence ce milieu liquide organique chloré,
25 également appelé pied liquide, est du 1,2-dichloroéthane.

Le mélange contenant l'éthylène ainsi que le chlore (lui-même pur ou
dilué) peuvent être introduits par tout dispositif connu dans le milieu réactionnel.
Il est par exemple connu (Brevet DE 4026882) que ces réactifs peuvent être
introduits séparément. On peut tirer avantage d'une introduction séparée du
30 mélange riche en oléfine pour accroître sa pression partielle et faciliter sa
dissolution qui constitue souvent une étape limitante du procédé.

Le chlore est ajouté en quantité suffisante pour convertir l'essentiel de
l'éthylène et sans nécessiter l'ajout d'un excès de chlore non converti. Le rapport
 $\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ mis en oeuvre est de préférence compris entre 1,2 et 0,8 et de
35 préférence entre 1,05 et 0,95 mol/mol.

Les produits chlorés obtenus contiennent essentiellement du 1,2-dichloréthane ainsi que des sous-produits tels que le 1,1,2-trichloroéthane ou de petites quantités de produits de chloration de l'éthane ou du méthane.

5 L'épuration du 1,2-dichloréthane s'opère suivant des modes connus et permet en général d'exploiter la chaleur de la réaction de chloration.

Les produits non convertis (C_2H_6 , CH_4 , CO et H_2) sont alors soumis à une séparation plus aisée que celle qui aurait été nécessaire pour séparer de l'éthylène pur au départ du mélange initial. Plutôt qu'une distillation qui requiert des pressions élevées et une source considérable de froid, on réalise de
10 préférence la séparation de l'éthane à recycler au four de cracking grâce à un cycle d'absorption désorption dans un solvant adéquat. De tels solvants sont habituellement choisis parmi le 1,2-dichloréthane, le chloroforme voire le chlore.

Le procédé peut comprendre en outre des étapes connues des procédés de cracking tels que :

- 15
- l'élimination de l'eau du vapocraquage avec les lourds
 - l'élimination des contaminants soufrés
 - l'hydrogénation de dérivés indésirables tels que par exemple l'acétylène qui conduirait à une formation accrue de lourds à l'étape de chloration.

20 Les gaz non convertis à la chloration peuvent, après récupération de l'éthane, être valorisé comme combustible au four de cracking. Il en va de même pour la fraction lourde de cracking.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de cracking de produits pétroliers couplé à une production de 1,2-dichloréthane caractérisé en ce que l'éthylène obtenu lors de ce procédé est séparé des autres produits par une étape de chloration.

5 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que cette chloration s'opère en milieu liquide en présence d'un catalyseur tel que FeCl_3 ou d'autres acides de Lewis éventuellement combinés à des co-catalyseurs tels que des chlorures alcalins.

10 3 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on opère la chloration à une température comprise entre 30 et 150 °C.

 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que l'étape de chloration est effectuée dans un liquide de 1,2-dichloréthane

ABREGEChloration d'éthylène obtenu ^{par} ~~pour~~ cracking d'hydrocarbures

Le procédé concerne la chloration de l'éthylène en présence de produits tels que l'hydrogène et des hydrocarbures saturés.

Pas de figure.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 7789
BE 9800788

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
Y	GB 1 096 594 A (KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 29 décembre 1967 (1967-12-29) * le document en entier *	1-4	C07C17/02 C07C19/045 C07C7/148
Y	NL 6 901 398 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ NV) 25 novembre 1969 (1969-11-25) * le document en entier *	1-4	
A	US 2 043 932 A (REYNHART ARTHUR F A) 9 juin 1936 (1936-06-09) * colonne 2, ligne 48 - ligne 70; revendications *	1	
A	GB 301 009 A (I G FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT) 19 novembre 1928 (1928-11-19) * le document en entier *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
			C07C
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		16 octobre 2001	Bonnevalle, E
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 03 82 (P04C-48)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 7789
BE 9800788

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

16-10-2001

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1096594	A	29-12-1967	JP 48019605 B	14-06-1973
			BE 661872 A	16-07-1965
			DE 1543108 A1	17-04-1969
			FR 1435277 A	24-06-1966
			NL 130522 C	
			NL 6504088 A	04-10-1965
NL 6901398	A	25-11-1969	AUCUN	
US 2043932	A	09-06-1936	DE 660642 C	
			FR 801395 A	03-08-1936
			GB 446411 A	29-04-1936
			NL 41669 C	
			US 2043939 A	09-06-1936
GB 301009	A	19-11-1928	AUCUN	