

Les réactions d'oxychloration

Les réactions d'oxychloration revêtent une importance considérable dans la chimie du chlore, car elles permettent la réutilisation de l'acide chlorhydrique, comme agent chlorant, sans avoir à isoler le chlore. L'oxychloration de l'éthylène en 1,2-dichloroéthane (DCE) est l'application la plus importante puisque l'on estime à environ 13 millions de tonnes/an la production mondiale de DCE par cette voie.

La réaction d'oxydation de l'acide chlorhydrique par l'oxygène en phase gazeuse en présence de sels de cuivre est une réaction équilibrée qui a servi au siècle dernier à produire du chlore dilué (Deacon, 1868) :



L'introduction d'un hydrocarbure dans le milieu permet de passer de la réaction équilibrée (réaction de Deacon) à une réaction déplacée vers la droite (oxychloration) :



Le premier procédé industriel d'oxychloration (Raschig) permettant d'obtenir le chlorobenzène, qui est ensuite hydrolysé à la vapeur en phénol, a été mis en œuvre dans les années 20. L'acide chlorhydrique est recyclé. Le taux de conversion du benzène est assez bas pour limiter la polychloration :



A l'heure actuelle ce procédé n'est pratiquement plus utilisé.

Il faut attendre la fin des années 50 pour la première mise en œuvre industrielle de l'oxychloration de l'éthylène. Cette réaction exothermique ($\Delta H^\circ = -239 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) a donné lieu à de nombreux procédés faisant appel aux techniques du lit fluidisé et du lit fixe. Elle se pratique industriellement entre 220 et 270 °C et à des pressions comprises entre 4 et 7 bars :



Cette réaction s'effectue en parallèle avec la chloration directe :



Néanmoins l'atelier d'oxychloration est une pièce maîtresse de l'unité de chlorure de vinyle monomère (CVM) puisqu'elle permet le recyclage de l'acide chlorhydrique provenant de la déshydrochloration pyrolytique du 1,2-dichloroéthane :

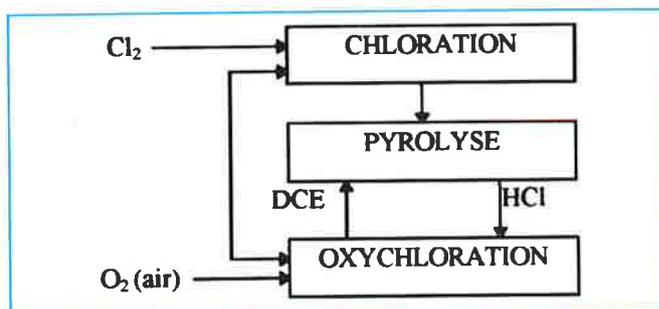


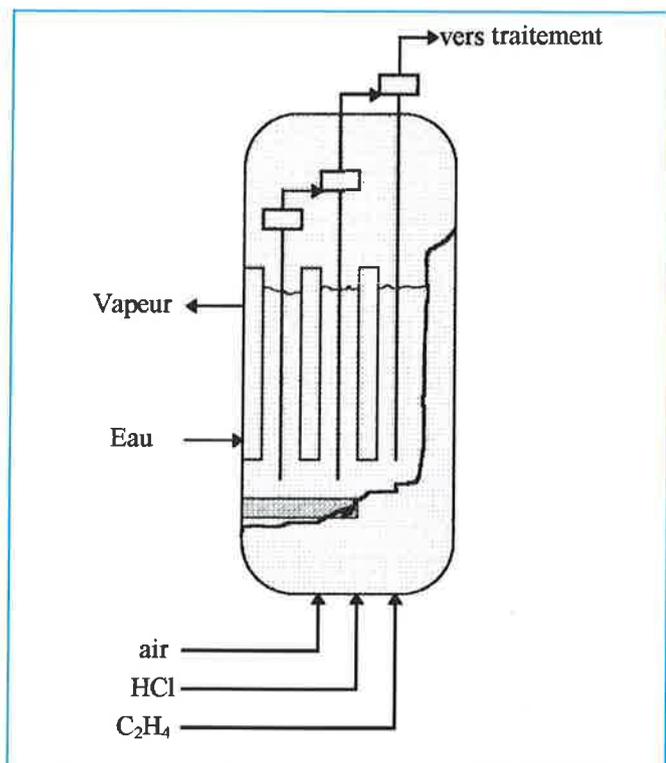
Schéma de principe d'une unité de chlorure de vinyle monomère.

La réaction globale de synthèse du chlorure de vinyle monomère est la résultante des réactions de chloration, d'oxychloration et de pyrolyse qui ont lieu dans l'unité :



Des variantes de ce procédé permettent d'obtenir des termes supérieurs : 1,1,2-trichloro- et 1,1,2,2-tétrachloroéthane à 300-360 °C (Péchiney-Saint Gobain, 1969) ainsi que trichloro- et tétrachloroéthylène à 380-450 °C (Pittsburgh Plate Glasse, 1964).

L'oxychloration des alcanes (notamment méthane et éthane), bien connue depuis les années 1920, n'intervient qu'à haute température, 450 °C, et n'a donné lieu, à notre connaissance, qu'à la réalisation de gros pilotes. A ces températures, le phénomène concomitant d'oxydation ne permet d'espérer de bons rendements en carbone qu'à travers une séparation des réactions (Transcat de Lummus).



Réacteur d'oxychloration en lit fluidisé.

Sélectivité

La chloration additive de l'éthylène par CuCl_2 est effectuée à une température suffisamment basse ($220\text{ }^\circ\text{C}$) pour que la réaction d'oxydation des hydrocarbures en $\text{CO} + \text{CO}_2$ soit limitée. Dans les cas des procédés utilisant l'air comme oxydant, la sélectivité en dichloro-1,2 éthane dépasse 95 % avec des taux de conversion élevés (éthylène 99,5 % ; acide chlorhydrique 99,7 %). Il existe des procédés fonctionnant à l'air enrichi ou à l'oxygène.

Catalyseurs

Comme pour le procédé Deacon, c'est le cuivre qui est l'agent actif de l'oxychloration. Il est déposé sur des supports qui ne sont, dans le cas de l'oxychloration de l'éthylène, pratiquement que des alumines. A côté du cuivre (3 à 12 % en poids), on trouve des additifs ou des promoteurs, qui sont des alcalins (K, parfois Na), des alcalino-terreux (Mg) ou des terres rares (Y, La, Nd...).

A plus haute température, on utilise d'autres supports : silice, magnésie, attapulgite. Le cuivre est très souvent associé au potassium pour éviter les pertes par volatilité. Lummus est allé jusqu'à la suppression du support en utili-

sant des lits fondus (chlorure de cuivre - chlorure de potassium).

Le lit fluidisé

C'est la technique la plus utilisée pour la production de DCE par oxychloration de l'éthylène à l'air. Le procédé le plus répandu est celui de Goodrich. Néanmoins, de nombreuses firmes (Ethyl, Solvay, Mitsui Toatsu Chemical, Atochem...) ont développé leur propre technologie qui varie dans le domaine des conditions d'exploitation (températures, pression, catalyseur...).

D'une manière générale, le catalyseur constitué par des particules de 40 à 60 μm est fluidisé dans un réacteur en acier par les réactifs entrant dans un certain rapport au bas du lit. Un faisceau noyé dans le catalyseur permet la récupération de l'enthalpie de réaction sous forme de vapeur. Le réacteur est surmonté de plusieurs étages de cyclones internes ou externes permettant le recyclage des particules. Les gaz sortant du réacteur sont refroidis pour récupérer les produits organiques qui sont purifiés par les techniques habituelles avant d'être envoyés à l'atelier de pyrolyse. Les autres gaz qui contiennent essentiellement de l'azote (500 Nm^3 par tonnes de DCE) sont traités avant rejet à l'atmosphère. La consommation de catalyseur est de l'ordre de 50 à 150 g à la tonne de DCE.

Le lit fixe

Cette technologie est employée par les sociétés Dow, Stauffer, Toyo Soda... avec les variantes habituelles propres à chaque producteur : pression, température, catalyseurs, un ou plusieurs réacteurs en série, diluant...

Le catalyseur déposé sur des extrudés ou des billes est logé dans un réacteur multitubulaire (plusieurs milliers de tubes pour un réacteur) de 2 à 5 mm de diamètre et de 4 à 10 mètres de long. Le catalyseur est dilué par des produits bons conducteurs de la chaleur : graphite, carbure de silicium, etc., permettant une maîtrise de la température de réaction ; celle-ci est aussi réalisée par l'emploi de réacteurs en série (Stauffer) avec introduction étagée de l'oxydant. Les tubes contenant le catalyseur sont réalisés en alliage à base de nickel pour éviter la corrosion. Cette technologie peut fonctionner à l'air ou à l'oxygène, la récupération des solvants et le traitement du flux gazeux avant rejet à l'atmosphère sont similaires à ceux d'une oxychloration en lit fluidisé.

Cette fiche a été préparée avec le concours de Y. Correia. Pour en savoir plus :

- *Techniques de l'Ingénieur*, vol. J3 5610 et 5650, vol. J4 6020-133 (acide chlorhydrique), 6250 (chlorure de vinyle) 6020-1253 (1,2-dichloroéthane).
- *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2e édition, 1968, 15, p. 150 ; 3e édition, 1978, 5, p. 675-748.
- E. Cavaterra, *Hydrocarbon Processing*, déc. 1988, p. 63.
- *Ullmans Encyclopedia der technischen Chemie*, édition anglaise, vol. 6, p. 248-266-280-301.