(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 103 819**
B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **26.11.86**

(51) Int. Cl.⁴: **A 62 D 3/00**

(21) Anmeldenummer: **83108852.1**

(22) Anmeldetag: **06.09.83**

(54) **Verfahren zur Aufbereitung von Chlorierungsrückständen.**

(30) Priorität: **10.09.82 DE 3233640**
30.09.82 DE 3236323

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.03.84 Patentblatt 84/13

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
26.11.86 Patentblatt 86/48

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A-2 540 178
DE-A-2 827 761
DE-B-1 228 232

(73) Patentinhaber: **WACKER- CHEMIE GMBH,**
Prinzregentenstrasse 22, D-8000 München 22 (DE)

(72) Erfinder: **Schmidhammer, Ludwig, Dr., Dipl.-Chem., Pappelweg 5, D-8261 Haiming (DE)**
Erfinder: **Dummer, Gerhard, Dipl.- Ing., Lohnerstrasse 12, D-8261 Burgkirchen (DE)**
Erfinder: **Haselwarter, Klaus, Dipl.- Ing., Marktlerstrasse 7, D-8263 Burghausen (DE)**
Erfinder: **Strasser, Rudolf, Dr., Dipl.- Chem., Lindacherstrasse 58, D-8263 Burghausen (DE)**

EP 0 103 819 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

LIBER, STOCKHOLM 1986

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von Chlorierungsrückständen.

Insbesondere bei Hochtemperatur-Chlorierungen, wie sie z.B. zur Herstellung von Tetrachlorkohlenstoff und/oder Perchlorethylen aus C_1 bis C_3 Kohlenwasserstoffen bzw. teilweise chlorierten Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen angewandt werden, fallen als unerwünschte Rückstände Gemische an, die im wesentlichen perchlorierte Verbindungen, insbesondere Hexachlorbenzol, sowie Hexachlorethan und Hexachlorbutadien enthalten.

Die Entsorgung dieser Rückstände ist sowohl aus Gründen des Umweltschutzes, als auch unter technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten problematisch: Hexachlorbenzol, der Hauptbestandteil dieser Rückstände, ist persistenzfähig und würde sich, an die Umwelt abgegeben, durch Bioakkumulation anreichern. Häufig werden diese Rückstände deshalb in behördlich genehmigten Untertage-Deponien abgelagert. Diese Entsorgungsart ist jedoch schon deshalb unbefriedigend, weil mit diesen Rückständen, je nach Reaktionsführung beim Chlorierungsprozeß 5 - 20 Gew.-% des eingesetzten Chlors verlorengehen.

Die Entsorgung dieser Rückstände durch Verbrennen, möglichst unter Rückgewinnung des Chloranteils, bereitet andererseits erhebliche technische Schwierigkeiten. Sie setzt einen gut dosierbaren und damit fließfähigen Zustand dieser Rückstände voraus. Schmelzen dieser Rückstände werden erst bei Temperaturen ab ca. 230 °C erhalten. Sie sind äußerst korrosiv und darüberhinaus auch wegen ihres hohen Schmelzpunktes schwer handhabbar. Versuchen, diese Rückstände in Lösung zu bringen, sind enge Grenzen gesetzt, da eine derartige Aufbereitung nur dann sinnvoll ist, wenn als Verbrennungsprodukt neben dem erwünschten Chlorwasserstoff nicht noch allzu große Mengen Wasser entstehen, wodurch der Chlorwasserstoff lediglich als relativ wertlose Salzsäure anfiele. Ferner sind hohe Anteile an Kohlendioxid sowie Kohlenmonoxid oder gar Ruß als Verbrennungsprodukte unerwünscht und würden ein Entsorgungsverfahren durch Verbrennen unwirtschaftlich machen.

Diese Chlorierungsabfälle sind zudem auch noch schwer löslich. So löst sich beispielsweise ein Chlorierungsrückstand mit einer typischen Zusammensetzung von etwa zwei Dritteln Hexachlorbenzol und ein Viertel Hexachlorbutadien in dem an sich von der chemischen Konstitution her geeigneten Lösemittel Benzol lediglich zu 7,5 Gew.-%. In 1.2-Dichlorethan sind sogar nur ca. 1 Gew.-% löslich.

In der DE-B-1228232 wird ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem chlorierte Kohlenwasserstoffrückstände zunächst in einem geeigneten chlorfreien oder chlorärmeren Kohlenwasserstoff gelöst werden und das Gemisch dann in einem aufgeheizten Verbrennungsofen zerstäubt wird. Dieses Verfahren wird auch in der DE-B-2540178 referiert. Dort wird darauf verwiesen, daß dieses und andere Verbrennungsverfahren, die z.B. die Mitverwendung von Heizöl zur Erhöhung der Brennbarkeit empfehlen, nur für flüssige und damit natürlich gut dosierbare Produkte geeignet sind, die keine nennenswerten Feststoffanteile enthalten und auch nicht zum Anbacken und Verharzen neigen.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Aufbereitung von Chlorierungsrückständen zu finden wobei die Chlorierungsrückstände bei moderateren Temperaturen als sie zum Schmelzen dieser Rückstände erforderlich wären, in einen fließfähigen Zustand gebracht werden sollen. Ferner war es Aufgabe der Erfindung, Zubereitungen zu erhalten, die so verbrannt werden können, daß die Belange des Umweltschutzes gewahrt bleiben und zumindest der Hauptanteil des Chlors unter vertretbarem Aufwand als trockener, beispielsweise für eine Oxichlorierung geeigneter Chlorwasserstoff gewonnen werden kann.

Es wurde nun gefunden, daß teerartige Chlorkohlenwasserstoffe, die als Nebenprodukte bei der Pyrolyse von Dichlorethan zu monomerem Vinylchlorid sowie bei der Aufarbeitung der Pyrolyseprodukte bzw. von rohem 1.2-Dichlorethan aus der Direkt- und/oder Oxichlorierung von Ethylen anfallen, als Lösungsmittel zu einer, der Aufgabenstellung gerechten Aufbereitung von Chlorierungsrückständen geeignet sind. Als alternative Lösungsmittel wurden weiterhin Kohlenwasserstoffe mit geringem Aromatenanteil vom Siedebereich 160 bis 300 °C gefunden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufbereitung von Chlorierungsrückständen der Summenformel $C_{5\text{-}6}\,Cl_{5.8\text{-}6.0}$ dadurch gekennzeichnet, daß diese Chlorierungsrückstände bei Temperaturen von 100 bis 180° C in Lösung gebracht werden in Chlor und Sauerstoff enthaltenden Kohlenwasserstoffen, die ein Gewichtsverhältnis von Wasserstoff : Chlor 0,028 bis 0,06 : 1, ein Gewichtsverhältnis von Sauerstoff : Kohlenstoff von 0,0038 bis 0,0089 ; 1 und ein Atomverhältnis von Kohlenstoff : Wasserstoff von 1 : 1,1 bis 1,9 aufweisen und/oder in Kohlenwasserstoffen, die im Bereich von 160 bis 380° C bei 0,1 MPa absolut sieden und ein Atomverhältnis von Kohlenstoff : Wasserstoff von 1 : 1,85 bis 2,0 aufweisen, wobei die Hengenverhältnisse so gewählt werden, daß eine flüssige Zubereitung erhalten wird, die ein Gewichtsverhältnis von Wasserstoff : Chlor von 0,028 bis 0,05 : 1 aufweist.

Vorzugsweise beträgt der Anteil an Chlorierungsrückständen in der Zubereitung 20 bis 50 Gew.-%.

Es ist weiterhin bevorzugt, die Temperatur beim Aufbereitungsprozeß so einzustellen, daß

sie der Beziehung

$$t = \frac{x + 55}{0,66} \pm 5$$

genügt, wobei t die Temperatur in °C ist und x den Anteil an Chlorierungsrückständen, ausgedrückt in Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, bedeutet. Das Korrekturglied ± 5 gibt die Toleranzgrenze für die optimale Temperaturführung wieder.

Ferner beträgt das Verhältnis von Wasserstoff zu Chlor in der Zubereitung bevorzugt 0,028 bis 0,04 : 1.

Die Aufbereitung wird im technisch sinnvollen Bereich von 0,12 bis 0,5 MPa abs. durchgeführt. Falls erwünscht können jedoch auch höhere Drücke angewendet werden.

Bei den erfindungsgemäß aufzubereitenden Rückständen handelt es sich um an sich unerwünschte Nebenprodukte, die bei Chlorierungsprozessen, insbesondere bei Hochtemperaturchlorierungen, wie sie vorstehend beschrieben wurden, anfallen. Es sind dies Gemische, die zumindest zu 95 Gew.-%, zumeist jedoch praktisch zu 100 Gew.-%, aus perchlorierten Produkten bestehen. Die wesentlichen Bestandteile sind Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien und Hexachlorethan. Ferner können auch noch in geringem Haße die an sich im Chlorierungsprozeß erwünschten Chlorkohlenwasserstoffe im Gemisch anwesend sein. Entsprechend weisen diese Chlorierungsrückstände eine chemische Zusammensetzung auf, die sich in guter Näherung durch die Summenformel

$C_{5-6}Cl_{5,8-6,0}$

darstellen lassen. Ein Wasserstoffanteil, der bei der erfindungsgemäßen Zubereitung in Rechnung zu stellen wäre, fehlt praktisch vollständig.

Die als erfindungsgemäß zur Aufbereitung der Chlorierungsrückstände eingesetzten, Sauerstoff und Chlor enthaltenden Kohlenwasserstoffe fallen bei der Pyrolyse von Dichlorethan bzw. bei der Aufbereitung der Pyrolyseprodukte sowie von rohem 1.2-Dichlorethan aus der Direkt- und/oder Oxichlorierung von Ethylen an. Es handelt sich um teerartige Gemische deren chemische Zusammensetzung durch die Summenformel

I $C_{3,0-3,5}H_{4,0-5,5}Cl_{2,6-3,6}O_{0,01-0,02}$

sowie durch die Summenformel

II $C_{2,0-2,5}H_{3,0-3,5}Cl_{2,4-3,0}O_{0,01-0,015}$

wiedergegeben werden. Entsprechend weisen diese Chlorierungsrückstände ein Gewichtsverhältnis von Wasserstoff : Chlor von 0,028 bis 0,06 : 1, ein Gewichtsverhältnis von Sauerstoff : Kohlenstoff von 0,0038 bis 0,0089 : 1 und ein Atomverhältnis von Kohlenstoff : Wasserstoff von 1 : 1,1 bis 1,9 auf.

Die teerartigen Zusammensetzungen der Formel I fallen in der ersten Aufbereitungsstufe der Pyrolyseprodukte an, in denen die Pyrolyseprodukte nach Verlassen des Pyrolyseofens abgeschreckt werden. Die kohlenstoffärmeren Zusammensetzungen der Formel II werden als Destillationsrückstände in jener Aufbereitungsstufe erhalten, in der nach Abtrennen der Leichtsieder und des erwünschten monomeren Vinylchlorids das bei der Pyrolyse nicht umgesetzte 1.2-Dichlorethan zusammen mit rohem 1.2-Dichlorethan aus der Direkt- und/oder Oxichlorierung von Ethylen reingewonnen wird.

Die genannten teerartigen Gemische enthalten oftmals noch Feststoffe, wie Koks und Metallchloride. Es ist deshalb zweckmäßig, sie vor dem erfindungsgemäßen Einsatz beispielsweise über beheizte Feinfilter zu filtrieren. Alternativ dazu können auch die bereits die aufzubereitenden Chlorierungsrückstände enthaltenden Zubereitungen vor dem Eindosieren in die Verbrennungsanlage filtriert werden.

Beispiele füt die alternativ einzusetzenden Chlorkohlenwasserstoffe vom Siedebereich 160 bis 380° C bei 0,1 MPa abs., die weiterhin ein Kohlenstoff Wasserstoff-Atomverhältnis von 1 : 1,85 bis 2,0 aufweisen, sind Kerosin sowie schwere und leichte Heizöle, deren Aromatenanteil unter 10 Gew.-% liegt.

Die vorstehend genannten Aufbereitungsmittel können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Da es sich bei den teerartigen Aufbereitungsmitteln um an sich unerwünschte Nebenprodukte bei der Herstellung von Honomervinylchlorid handelt, die ohnehin am besten durch Verbrennen entsorgt werden, ist es bevorzugt, diese teerartigen Gemische als Aufbereitungsmittel einzusetzen. Dabei ist es innerhalb dieser vorzugsweisen Ausführungsform des Verfahrens möglich, z.B. zum Ausgleich der Kohlenstoff/Wasserstoff/Chlor-Bilanz der Zubereitung geringere Mengen an Kohlenwasserstoffen vom Siedebereich 160 bis 380° C mitzuverwenden.

Das in Lösungbringen der Chlorierungsrückstände kann in an sich bekannter Weise, beispielsweise in Druckbehältern, die mit Rückwerken versehen sind, erfolgen. Dabei ist es im Prinzip gleichgültig, in welcher Reihenfolge die Komponenten zugegeben werden. Die Verweilzeit der Zubereitungen sollte zweckmäßigerweise auf ca. 10 Stunden begrenzt werden da sonst durch Chlorwasserstoffabspaltung Druckanstiege in den Behältern entstehen können, die den sinnvollen Bereich von ca. 0,5 MPa absolut überschreiten. Grundsätzlich kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich gearbeitet werden.

Die erfindungsgemäß aufbereiteten Chlorierungsrückstände können schließlich an sich bekannten Verbrennungsvorrichtungen zugeführt werden. Ein geeignetes Verbrennungsverfahren ist beispielsweise gemäß DE-OS 28 27 761 beschrieben.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es, Chlorierungsrückstände, insbesondere solche, die bei Hochtemperaturchlorierungsverfahren anfallen, so aufzubereiten, daß sie umweltfreundlich verbrannt werden können. Weiterhin kann der in den Rückständen vorhandene Chloranteil zumindest zum größten Teil als wieder verwertbarer trockener Chlorwasserstoff erhalten werden, der beispielsweise einer Oxichlorierung zugeführt werden kann. Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere wertvoll als Entsorgungsverfahren innerhalb der in der chemischen Industrie angewandten Verbundproduktionstechnik, da neben den genannten Chlorierungsrückständen gleichzeitig auch die bei der Herstellung von Vinylchlorid anfallenden Teere entsorgt werden können.

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen näher erläutert:

Beispiel 1

In einem Hochtemperaturchlorierungsprozeß zur Herstellung von Perchlorethylen fielen stündlich 125 kg Rückstände der folgenden Zusammensetzung an:.

2,0 Gew.-% Perchlorethylen
4,7 Gew.-% Hexachlorethan
23,9 Gew.-% Hexachlorbutadien
69,4 Gew.-% Hexachlorbenzol

Diese Chlorierungsrückstände fielen unter Betriebsbedingungen im Rückstandskonzentrierer bei 270° C und 0,26 MPa abs. Druck in schmelzförmigem Zustand an. Sie enthielten 22,7 Gew.-% Kohlenstoff und 77,3 Gew.-% Chlor. Alle 8 Stunden wurden 1000 kg dieser Rückstände in einen ca. 4 m^3 fassenden Transportwagen entleert, der mit 0,6 MPa-Dampf beheizt und mit einem Preßluft angetriebenen Propellerrührer ausgerüstet war. Alle produktberührten Teile waren aus Edelstahl gefertigt.

Während des 20 Minuten andauernden Abfüllvorganges strömten die schmelzflüssigen Rückstände über ein Rohr mit einem Durchsatz von 3000 kg/Stunde in diesen Wagen. Die Chlorierungsrückstände wurden dabei im Abfüllrohr mit 3600 kg einer flüssigen, aus einer Vinylchlorid-Produktion stammenden teerartigen Zusammensetzung, die folgende analytische Daten aufwies:

28,58 Gew.-% Kohlenstoff
3,67 Gew.-% Wasserstoff
67,64 Gew.-% Chlor
0,11 Gew.-% Sauerstoff und

250 kg eines Kohlenwasserstoffs der Siedefraktion 180 bis 220° C mit einem Atomverhältnis Kohlenstoff: Wasserstoff = 1 : 1,95 versetzt. Die beiden letztgenannten Zusätze wiesen die Temperatur der umgebenden Atmosphäre auf, während die Gesamtzubereitung auf einer Temperatur von 150° C gehalten wurde. Am Ende des Abfüllvorganges befanden sich im Wagen 2233 kg eines Gesamtgemisches, dessen Anteil an Chlorierungsrückständen 43,8 Gew.-% betrug. Das Gewichtsverhältnis von Wasserstoff : Chlor betrug 0,035 : 1. Der Druck über dem Gemisch lag anfänglich bei etwa 1 050 MPa und stieg bis zur Beendigung des Abfüllvorganges auf ca. 0,22 MPa absolut an. Es wurde eine Lösung erhalten, wobei der Lösevorgang sich zeitlich im gleichen Rahmen abspielte, wie das Zusammenfließenlassen der Komponenten.

Die derart aufbereiteten Chlorierungsrückstände konnten anschließend, gut dosierbar, einer Verbrennungsanlage aufgegeben werden.

Beispiel 2

Es wurde die Arbeitsweise gemäß Beispiel 1 wiederholt, mit den folgenden Abänderungen:

Die Beheizung des Transportwagens wurde mit 0,22 MPa abs. Dampf betrieben. Zu 1000 kg Chlorierungsrückständen der gemäß Beispiel 1 beschriebenen Zusammensetzung wurden mit einem Durchsatz von 3000 kg/Stunde 9000 kg eines flüssigen, aus einer Vinylchlorid-Produktion stammenden, teerartigen Gemisches der folgenden Zusammensetzung:

24,49 Gew.-% Kohlenstoff
2,86 Gew.-% Wasserstoff
72,45 Gew.-% Chlor
0,20 Gew.-% Sauerstoff

gegeben. Nach ca. 20 Minuten wurde eine Lösung erhalten, deren Anteil an Chlorierungsrückständen 25 Gew.-% betrug. Die Temperatur der Zubereitung wurde auf 121° C gehalten. Das Gewichtsverhältnis von Wasserstoff : Chlor in der Zubereitung betrug 0,029 : 1. Der Druck über der Zubereitung stieg von anfänglich 1 bar absolut auf 0,3 MPa absolut an.

Es wurde eine gut dosierbare Zubereitung erhalten, die einer Verbrennungsanlage aufgegeben wurde.

Vergleichsbeispiel 1

In einem Bombenrohr aus Glas wurden 10 g Chlorierungsrückstand der gemäß Beispiel 1 beschriebenen Zusammensetzung und 10 g Kohlenwasserstoff, dessen Atomverhältnis Kohlenstoff : Wasserstoff 1 : 1,33 betrug, eingefüllt. Nach dem Abschmelzen wurde auf eine Temperatur von 200° C erhitzt. Es trat keine Auflösung des Gemisches ein.

Beispiel 3

In ein gläsernes Bombenrohr (analog Vergleichsbeispiel 1) wurden 10 g Chlorierungsrückstände der gemäß Beispiel 1 beschriebenen Zusammensetzung und 40 g des gemäß Beispiel 1 beschriebenen teerartigen, aus einer Vinylchlorid-Produktion stammenden Gemisches gefüllt. Nach Abschmelzen des Bombenrohres wurde auf einen Temperatur von 110° C erhitzt. Es trat einen völlige Auflösung der Chlorierungsrückstände ein.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufbereitung von Chlorierungsrückständen der Summenformel $C_{5-6}Cl_{5.8-6.0}$ dadurch gekennzeichnet, daß diese Chlorierungsrückstände bei Temperaturen von 100 bis 180° C in Lösung gebracht werden in Chlor und Sauerstoff enthaltenden Kohlenwasserstoffen, die ein Gewichtsverhältnis von Wasserstoff : Chlor 0,028 bis 0,06 : 1, ein Gewichtsverhältnis von Sauerstoff : Kohlenstoff von 0,0038 bis 0,0089 : 1 und ein Atomverhältnis von Kohlenstoff : Wasserstoff von 1 : 1,1 bis 1,9 aufweisen und/oder in Kohlenwasserstoffen, die im Bereich von 160 bis 380° C bei 0,1 MPa absolut sieden und ein Atomverhältnis von Kohlenstoff : Wasserstoff von 1 : 1,85 bis 2,0 aufweisen, wobei die Mengenverhältnisse so gewählt werden, daß eine flüssige Zubereitung erhalten wird, die ein Gewichtsverhältnis von Wasserstoff : Chlor von 0,028 bis 0,05 : 1 aufweist. 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Chlorierungsrückständen in der Zubereitung 20 bis 50 Gew.-% beträgt.

3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Wasserstoff : Chlor in der Zubereitung 0,028 bis 0,04 : 1 beträgt.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur bei der Aufbereitung so eingestellt wird daß sie der Beziehung

$$t = \frac{x + 55}{0,66} \pm 5$$

genügt, wobei t die Temperatur in °C und x der Anteil an Chlorierungsrüchständen, ausgedrückt in Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, ist.

Claims

1. Process for treating chlorination residues of the molecular formula $C_{5-6}Cl_{5.8-6.0}$, characterised in that these chlorination residues are dissolved at temperatures of from 100 to 180° C in hydrocarbons, containing chlorine and oxygen, that have a weight ratio of hydrogen:chlorine of from 0.028 to 0.06:1, a weight ratio of oxygen:carbon of from 0.0038 to 0.0089:1 and an atomic ratio of carbon:hydrogen of 1: from 1.1 to 1.9 and/or in hydrocarbons that have a boiling point in the range of from 160 to 380° C at 0.1 MPa (absolute pressure) and an atomic ratio of carbon:hydrogen of 1: from 1.85 to 2.0, the amounts being so chosen that a liquid preparation is obtained which has a weight ratio of hydrogen:chlorine of from 0.028 to 0.05:1.

2. Process according to claim 1, characterised in that the proportion of chlorination residues in the preparation is from 20 to 50 % by weight.

3. Process according to at least one of claims 1 and 2, characterised in that the weight ratio of hydrogen:chlorine in the preparation is from 0.028 to 0.04:1.

4. Process according to at least one of claims 1, 2 and 3, characterised in that the temperature during the treatment is so adjusted that-it satisfies the relationship

$$t = \frac{x + 55}{0.66} \pm 5$$

t being the temperature in °C and x being the proportion of chlorination residues, expressed in percent by weight, based on the total weight of the preparation.

Revendications

1. Procédé pour le traitement de résidus de chloration de formule brute $C_{5-6}Cl_{5,8-6,0}$, caractérisé en ce que ces résidus de chloration sont mis en solution, à des températures de 100 à 180° C, dans des hydrocarbures contenant du chlore et de l'oxygène et présentant un rapport pondéral hydrogène:chlore de 0,028 à 0,06:1, un rapport pondéral oxygène:carbone de 0,0038 à 0,00B9:1 et un rapport atomique carbone:hydrogène de 1:1,1 à 1,9, et/ou dans des hydrocarbures présentant un intervalle d'ébullition de 160 à 380° C sous une pression absolue de 0,1 MPa, avec un rapport atomique carbone:hydrogène de 1:1,85 à 2,0, les proportions quantitatives étant choisies de façon à obtenir une préparation liquide présentant un rapport pondéral hydrogène: chlore de 0,028 à 0,05:1.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé

en ce gue le pourcentage de résidus de chloration dans la préparation est de 20 à 50 % en poids.

. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le rapport pondéral hydrogène: chlore dans la préparation est de 0,028 à 0,04:1.

4. Procédé selon au moins l'une des revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce qu'on ajuste la température, lors du traitement, de façon à satisfaire à la relation

$$t = \frac{x + 55}{0,66} \pm 5$$

dans laquelle t est la température en °C et x est le pourcentage de résidus de chloration, exprimé en pourcent-poids, par rapport au poids total de la préparation.