

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 05343

(54) Procédé continu de préparation de dichlorhydrines de glycérine et produits obtenus par ce procédé.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 C 31/34.

(22) Date de dépôt..... 10 mars 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 37 du 11-9-1981.

(71) Déposant : GABIL SOLTAN ogly SHARIFOV et RAMIZ ALEKPEROVICH DZHABIEV, résidant
en URSS.

(72) Invention de : Gabil Soltan ogly Sharifov et Ramiz Alekperovich Dzhabiev.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention concerne les procédés chimiques, plus précisément les procédés continus de préparation d'alcools chlorés, et a notamment pour objet un procédé continu de préparation de solutions aqueuses concentrées de dichlorhydrines de glycérine ou de dichlorhydrines anhydres de glycérine. Ces solutions trouvent une large application notamment dans la synthèse organique et principalement dans la synthèse de l'épichlorhydrine.

On connaît des procédés, y compris des procédés continus, de préparation de solutions aqueuses à 4-6% de glycérine, dans lesquels les vapeurs de chlorure d'allyle en mélange avec de l'air ou un gaz inerte, le chlore et l'eau sont admis dans une solution aqueuse à 4-6% de dichlorhydrines de glycérine à la température ambiante (voir, par exemple, le brevet des Etats-Unis n° 2993077, Classe 260-633).

Au cours de l'hydrolyse du chlore, il se forme de l'acide hypochloreux qui entre en réaction avec le chlorure d'allyle. On obtient alors simultanément deux isomères de la dichlorhydrine de glycérine (1,3 - et 2,3 - isomères). Le second produit d'hydrolyse du chlore est l'hydrogène chloré qui, aux faibles concentrations, n'exerce pas d'influence sur le déroulement de la réaction principale de formation de dichlorhydrines, mais l'augmentation de la concentration en hydrogène chloré abaisse la sélectivité du processus et renforce en conséquence le déroulement de la réaction parasite de formation de trichloropropane-1,2,3. La formation d'éther tétrachloropropylique est la deuxième réaction parasite. Il se forme habituellement trois isomères de l'éther.

L'inconvénient de ces procédés est la faible concentration des solutions aqueuses de dichlorhydrines de glycérine obtenues.

Un autre procédé de préparation de solutions aqueuses à 4-6% de dichlorhydrines de glycérine est également bien connu, dans lequel le chlorure d'allyle (vapeurs ou liquide) entre en réaction avec une solution

aqueuse d'acide hypochloreux obtenu par hydrolyse du chlore en présence d'alcalis ou de sels de métaux alcalins neutralisant l'hydrogène chloré qui se forme parallèlement.

5 Dans ce procédé, la concentration des solutions aqueuses de dichlorhydrines de glycérine obtenues reste basse.

10 Les procédés mentionnés sont largement utilisés dans la synthèse industrielle de l'épichlorhydrine, mais à cause de la basse concentration des solutions de dichlorhydrines de glycérine, ils présentent un inconvé-
15 nient important, qui est la grande quantité d'eaux résiduaires, allant de 50 à 100 tonnes par tonne d'épichlorhydrine synthétisée, contaminées par des substances minérales, organiques et organochlorées dont l'élimination est très complexe et coûteuse.

20 On connaît aussi des procédés industriels de synthèse de dichlorhydrines de glycérine anhydres, basés sur des réactions d'hydrochloruration de la glycérine ou de l'épichlorhydrine. La quantité d'eaux résiduaires résultant de ces procédés est de plusieurs fois moins importante mais l'utilisation des produits de départ que sont la glycérine et l'épichlorhydrine rend coûteux ces procédés non rentables.

25 Le but de la présente invention est d'éliminer les inconvénients indiqués.

30 On s'est donc proposé de modifier le procédé basé sur l'utilisation de chlorure d'allyle, de chlore et d'eau, de façon à obtenir des solutions aqueuses concentrées de dichlorhydrines de glycérine ou des dichlorhydrines des glycérides anhydres par un processus technologique simple avec une haute sélectivité et avec une quantité d'eaux résiduaires sensiblement réduite.

35 Ce problème est résolu du fait que le procédé continu de préparation de dichlorhydrines de glycérine, du type consistant à introduire des vapeurs de chlorure d'allyle en mélange avec de l'air ou avec un gaz inerte dans un rapport en volume de 1:1, ainsi que du chlore et de l'eau, dans une solution aqueuse des dichlorhydrines

de glycérine à une température de 50 à 60°C, de sorte que la réaction se déroule avec formation de dichlorhydrines de glycérine, de produits organochlorés secondaires et d'hydrogène chloré, est caractérisé, suivant l'invention, en ce qu'on introduit le chlorure d'allyle en mélange avec de l'air ou avec un gaz inerte, le chlore et l'eau dans une solution aqueuse à 7-12% de dichlorhydrines de glycérine, en maintenant la concentration en hydrogène chloré de ladite solution aqueuse dans les limites de 10 à 45 g/l en évacuant en continu une partie de la solution, le volume de la partie ainsi évacuée étant déterminé par la vitesse volumique d'admission du chlore, en isolant l'hydrogène chloré de ladite partie de la solution, et en ramenant ensuite celle-ci dans le processus.

Le procédé proposé permet d'obtenir par un processus technologique simple le produit fini sous forme de solutions aqueuses concentrées (à 7-10%) de dichlorhydrines de glycérine, ou sous forme de dichlorhydrines de glycérine anhydres. La sélectivité calculée par rapport au chlorure d'allyle atteint alors 92,6% et la quantité d'eaux résiduelles diminue considérablement lors de l'utilisation des produits finis, obtenus par le procédé en question, dans la synthèse de l'épichlorhydrine (de 12 à 20 tonnes par tonne d'épichlorhydrine synthétisée).

Le maintien de la concentration en hydrogène chloré dans les limites mentionnées (10-45 g/l) dans la solution aqueuse à 7-12% de dichlorhydrines de glycérine peut être réalisé en utilisant les variantes technologiques suivantes.

Suivant l'une de ces variantes, une partie de ladite solution aqueuse, dont le volume est déterminé par la vitesse volumique d'amenée du chlore, est évacuée en continu en la faisant passer à travers une résine anionique et, après avoir été libérée de l'ion chlore, est recyclée.

Selon une autre variante, on évapore et on soumet à une condensation fractionnée la partie de la solution

aqueuse évacuée en continu. Le premier condensat, à savoir l'acide chlorhydrique à une concentration proche de la composition d'un mélange azéotrope avec de l'eau, est retiré du processus. Le deuxième condensat, qui est une solution aqueuse de dichlorhydrines de glycérine, est ramené dans le processus.

Le procédé proposé de préparation de dichlorhydrines de glycérine est mis en œuvre de la manière suivante.

On fait évaporer le chlorure d'allyle à une température de 50 à 60°C, on en mélange les vapeurs avec de l'air chauffé à la même température ou avec un gaz inerte dans un rapport en volume de 1:1, et on admet le mélange gaz-vapeur à travers un barboteur dans la partie inférieure d'un réacteur. On admet du chlore gazeux à une température de 18 à 20°C à travers le barboteur en un point situé plus bas que le point d'amenée du chlorure d'allyle. Le rapport molaire du chlore au chlorure d'allyle est de 1:0,97 à 1:1 respectivement. Initialement, le réacteur est rempli d'eau à une température de 50 à 60°C. Les faibles quantités de chlore et de chlorure d'allyle non entrées en réaction sont évacuées de la partie supérieure du réacteur et sont absorbées par une solution alcaline dans une colonne spéciale. Au fur et à mesure de l'amenée des réactifs de départ, la concentration de l'eau en dichlorhydrines de glycérine et en hydrogène chloré augmente.

Si l'on veut obtenir le produit fini sous forme de solution aqueuse de dichlorhydrines de glycérine à une concentration de 7 à 10%, après avoir atteint la concentration requise, on évacue du réacteur en continu, la solution obtenue. On isole d'une partie de la solution l'hydrogène chloré et on la recycle, tandis qu'on évacue l'autre partie de la solution comme produit fini. Le rapport des volumes des parties des solutions évacuées dépend de la vitesse volumique d'amenée des réactifs initiaux (chlore et chlorure d'allyle dans un rapport équimolaire) et est calculé d'une manière habituelle.

En cas d'obtention du produit fini sous forme de

dichlorhydrines de glycérine anhydres, on augmente la concentration en dichlorhydrines de la solution aqueuse jusqu'à 11-12%. On obtient ainsi une solution aqueuse saturée, après quoi il se produit une démixtion du mélange réactionnel en deux couches : une couche supérieure, qui est une solution aqueuse saturée de dichlorhydrines de glycérine, et une couche organique inférieure contenant principalement (80-85%) des dichlorhydrines de glycérine en mélange avec des produits organochlorés secondaires, à savoir le trichloropropane-1,2,3 et les éthers tétrachloropropyliques. La couche organique indiquée, qui est le produit fini est évacuée du réacteur et est soumise à une séparation par des procédés connus, par exemple par rectification, en isolant ainsi les dichlorhydrines de glycérine de pureté requise.

Pour maintenir la concentration en hydrogène chloré de la solution aqueuse de dichlorhydrines de glycérine dans des limites de 10 à 45 g/l, on retire du processus en continu, une partie de la solution aqueuse, on la fait passer à travers une résine anionique et on la ramène ensuite dans le processus. Le volume de la partie de la solution ainsi évacuée est comme indiqué plus haut, déterminé par calcul. Au fur et à mesure de la saturation de la résine anionique avec l'ion chlore, on branche le réacteur sur un appareil rempli de résine anionique fraîche, et on régénère la résine saturée par des procédés usuels, par exemple par lavage à l'eau alcaline.

A titre de résines anioniques on utilise des résines connues, par exemple des résines obtenues par interaction d'épichlorhydrine et de polyéthylène polyamine et ayant une capacité d'échange ionique de 4,2 à 9,5 mg-équiv./g.

Suivant une autre variante, pour maintenir la concentration en hydrogène chloré de la solution aqueuse de dichlorhydrines de glycérine dans les limites indiquées, on retire sans cesse du processus une partie de la solution aqueuse, on la fait évaporer à une température de

105 à 110°C et on fait passer les vapeurs dans les deux condenseurs successifs. Dans le premier condenseur, où la température des vapeurs diminue d'une valeur de 0,5 à 1,0°C, on condense l'acide chlorhydrique dont la concentration en hydrogène chloré est de 18-20%, et on le retire du processus. Dans le deuxième condenseur, où la température des vapeurs diminue jusqu'à 10-15°C, on condense l'eau, les dichlorhydrines de glycérine et les impuretés constituées par des substances organochlorées. Ce condensat est renvoyé dans le réacteur. De cette façon, s'établit un régime dans lequel la concentration en hydrogène chloré de la solution aqueuse de dichlorhydrines de glycérine est maintenue constante au niveau de 10 à 45 g/l.

Il est à signaler qu'en régime de travail établi, une partie de l'eau est perdue par suite de l'hydrolyse du chlore, une partie est évacuée avec l'acide chlorhydrique, et une partie est évacuée sous forme de vapeurs et de gaz perdus sortant du réacteur et du deuxième condenseur. Cette perte d'eau doit être complétée continuellement avec de l'eau fraîche.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description, qui va suivre, de plusieurs exemples de réalisation concrets mais non limitatifs.

Exemple 1.

Obtention d'une solution aqueuse à 7% de dichlorhydrines de glycérine.

A travers une colonne en verre, remplie de 1000 ml d'eau portée à 50-60°C, on fait passer du chlore à la vitesse de 36 g/h pendant 3 heures, ainsi que du chlorure d'allyle évaporé, à raison de 38,2 g/h, amené en mélange avec de l'air chauffé à 50-60°C, le rapport en volume du chlorure d'allyle et de l'air étant de 1:1 (la vitesse d'amenée de l'air est de 11,2 l/h). Le chlorure d'allyle et le chlore n'ayant pas réagi et se trouvant dans le gaz sortant par le haut sont captés à l'aide d'une solution d'alcali dans une colonne distincte

pourvue d'un garnissage. Les dichlorhydrines de glycérine et l'hydrogène chloré se formant au cours de la réaction sont dissous dans l'eau, et les produits de réactions secondaires - le trichloropropane-1,2,3 et les éthers tétrachloropropyliques- sont isolés en petites quantités sur le fond de la colonne en verre, sous forme d'une couche organique contenant aussi des dichlorhydrines de glycérine dissoutes et du chlorure d'allyle. Environ une demi-heure après le début de l'essai, quand la concentration de l'eau, en hydrogène chloré atteint 10 g/l, on prélève de la colonne, en continu, la couche aqueuse de dichlorhydrines de glycérine et d'hydrogène chloré à une vitesse volumique de 1000 ml/h, on la fait passer à travers une résine anionique, et on la renvoie ensuite dans la colonne. A titre de résine anionique on utilise une résine connue obtenue par interaction d'épichlorhydrine et de polyéthylène-polyamine d'une capacité d'échange de 7 mg-équival./g. On continue l'essai dans les conditions indiquées jusqu'à obtention de la concentration requise de la solution aqueuse en dichlorhydrines de glycérine, à savoir 7%, après quoi on réalise un prélèvement continu de la solution visée de dichlorhydrines de glycérine, contenant environ 75 g/l de dichlorhydrines de glycérine et 10 g/l d'hydrogène chloré, à la vitesse volumique de 750 ml/h. Le niveau constant de la solution dans la colonne est maintenu en admettant en continu de l'eau fraîche.

Pendant les 3 heures que dure l'essai, on fait passer 108 g de chlore et 114,6 g de chlorure d'allyle.

On a obtenu 2,3 l de solution aqueuse de dichlorhydrines de glycérine, contenant 75,6 g/l de dichlorhydrines de glycérine, 11,4 g/l d'hydrogène chloré, 0,9 g/l de trichloropropane-1,2,3, et 0,13 g/l de chlorure d'allyle.

On a obtenu également 12,4 g d'une phase organique contenant 53,2% de trichloropropane-1,2,3, 18,5% de dichlorhydrines de glycérine, 21,0% d'éthers tétrachloropropyliques, 3,2% de chlorure d'allyle, 4,1% d'eau et d'autres impuretés.

Le rendement en dichlorhydrines de glycérine, calculé par rapport au chlorure d'allyle passé, est de 90,0%, et par rapport au chlore passé, de 88,7%. La sélectivité du processus d'obtention de dichlorhydrines de glycérine, exprimée en chlorure d'allyle, est de 92,6%.

Exemple 2.

Obtention d'une solution aqueuse de dichlorhydrines de glycérine à une concentration d'environ 10%.

On conduit l'essai d'une manière analogue à celle décrite dans l'exemple 1, l'admission et le régime étant les mêmes, à cette différence près qu'on utilise de l'azote au lieu d'air, et on effectue le prélèvement de la solution aqueuse de dichlorhydrines de glycérine et sa circulation à travers la résine anionique après avoir atteint la concentration de la solution en hydrogène chloré d'environ 25 g/l, à la vitesse volumique de 650 ml/g. Après avoir atteint une concentration de la solution en dichlorhydrines de glycérine égale à 10%, on commence à prélever en continu la solution visée à la vitesse volumique de 500 ml/h.

Pendant les 3 heures qu'a duré l'essai, on a fait passer 108 g de chlore et 114,6 g de chlorure d'allyle.

On a obtenu 1,55 l de solution aqueuse de dichlorhydrines de glycérine contenant 110 g/l de dichlorhydrines de la glycérine, 25,9 g/l d'hydrogène chloré, 0,85 g/l de trichloropropane-1,2,3 et 0,12 g/l de chlorure d'allyle.

On a également obtenu 16,7 g d'une phase organique contenant 66,5% de trichloropropane -1,2,3, 14,3% de dichlorhydrines de glycérine, 13,8% d'éthers tétrachloropropyliques, 2,4% de chlorure d'allyle, 3,0% d'eau et d'autres impuretés.

Le rendement en dichlorhydrines de glycérine, calculé par rapport au chlorure d'allyle passé, est de 88,2%, et par rapport au chlore passé, de 87,1%. La sélectivité du processus de préparation de dichlorhydrines de glycérines, exprimée en chlorure d'allyle, est de 91,2%.

Exemple 3.

Obtention de dichlorhydrines de glycérine anhydres.

On conduit l'essai d'une manière analogue à celle décrite dans l'exemple 1, l'admission et les régimes étant les mêmes, mais avec cette différence qu'on atteint une concentration de la solution aqueuse en dichlorhydrines de glycérine égale à 11,1%, à laquelle il se produit une démixtion des produits de réaction en deux phases : une phase supérieure, qui est une solution aqueuse saturée de dichlorhydrines de glycérine, contenant aussi de l'hydrogène chloré, et une phase inférieure constituée par des dichlorhydrines de glycérine anhydres contenant des produits organochlorés secondaires - le trichloropropane-1,2,3, les éthers tétrachloropropyliques et autres. Après avoir atteint une concentration en hydrogène chloré de la solution aqueuse égale à 35 g/l, on prélève en continu une partie de la solution à une vitesse volumique de 450 ml/h, on la fait passer à travers une résine anionique puis on la ramène dans le processus. De ce fait, la concentration de la solution en hydrogène chloré est maintenue dans les limites de 35 à 45 g/l. La phase organique inférieure est prélevée comme produit visé au fur et à mesure de son accumulation et est analysée.

360 g de chlore et 382 g de chlorure d'allyle sont passés pendant les 10 heures de durée de l'essai à partir du moment où la solution aqueuse de dichlorhydrines de glycérine a été évacuée de la colonne.

On a obtenu 655,4 g d'une phase organique contenant 84,8% de dichlorhydrines de glycérine, 9,3% de trichloropropane - 1, 2, 3, 1,7% d'éthers tétrachloropropyliques, 0,4% de chlorure d'allyle, 3,9% d'eau et d'autres impuretés. La solution aqueuse restée dans la colonne contenait 121 g/l de dichlorhydrines de glycérine et 44 g/l d'hydrogène chloré.

Le rendement en dichlorhydrines de glycérine, calculé par rapport au chlorure d'allyle passé, est de 86,3%, et par rapport au chlore passé, de 85%. La sélec-

tivité du processus de préparation de dichlorhydrines de glycérine, exprimée en chlorure d'allyle, est de 88,9%.

Exemple 4.

Préparation de dichlorhydrines de glycérine anhydres.

5 On conduit l'essai d'une manière analogue à celle décrite dans l'exemple 3, l'admission et les régimes étant les mêmes mais avec cette différence qu'on évapore une partie de la solution aqueuse à une vitesse volumétrique de 500 ml/h, à la température de 110°C, et
10 on la soumet à une condensation fractionnée. Dans le premier condenseur on condense l'acide chlorhydrique à la température des vapeurs de 108,6°C, et on le retire du processus. Dans le deuxième condenseur on maintient
15 la température égale à 12°C et on ramène dans le processus le condensat de solution aqueuse de dichlorhydrines de glycérine.

360 g de chlore et 382 g de chlorure d'allyle sont passés pendant les 10 heures de durée de l'essai à partir du moment où la solution aqueuse de dichlorhydrines
20 de glycérine a été évacuée de la colonne.

On a obtenu 651 g d'une phase organique contenant 82,3% de dichlorhydrines de glycérine, 10,8% de trichloropropane- 1, 2, 3, 2,7% d'éthers tétrachloropropyliques, 0,4% de chlorure d'allyle, 3,8% d'eau, et
25 d'autres impuretés. La solution aqueuse restée dans la colonne contenait 120,5 g/l de dichlorhydrines de glycérine et 32 g/l d'hydrogène chloré.

On a obtenu également 870,2 g d'acide chlorhydrique contenant 19,5 g/l d'hydrogène chloré et 0,6 g/l de
30 dichlorhydrines de glycérine.

Le rendement en dichlorhydrines de glycérine calculé par rapport au chlorure d'allyle passé, est de 83,2%, et par rapport au chlore passé, de 81,8%. La sélectivité du processus de préparation de dichlorhydrines de
35 glycérine, exprimée en chlorure d'allyle, a constitué 86,9%.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des 5 moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en œuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé continu de préparation de dichlorhydrines de glycérine, du type consistant à introduire des vapeurs de chlorure d'allyle en mélange avec de l'air ou avec un gaz inerte dans un rapport en volume de 1:1, du chlore et de l'eau dans une solution aqueuse de dichlorhydrines de glycérine, à une température de 50 à 60°C, de sorte que la réaction se déroule avec formation de dichlorhydrines de glycérine, de produits organochlorés secondaires et d'hydrogène chloré, caractérisé en ce que le chlorure d'allyle en mélange avec de l'air ou avec un gaz inerte, le chlore et l'eau sont introduits dans une solution aqueuse à 7-12% de dichlorhydrines de glycérine, la concentration en hydrogène chloré de ladite solution aqueuse étant maintenue dans les limites de 10 à 45 g/l en évacuant en continu une partie de la solution, dont le volume est déterminé par la vitesse volumique d'amenée du chlore, en isolant l'hydrogène chloré de ladite partie de la solution et en ramenant ensuite celle-ci dans le processus.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on réalise l'isolement de l'hydrogène chloré en faisant passer la solution aqueuse de dichlorhydrines de glycérine à travers une résine anionique.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue l'isolement de l'hydrogène chloré par évaporation de la solution aqueuse de dichlorhydrines de glycérine, suivie d'une condensation fractionnée avec obtention d'un condensat d'acide chlorhydrique, qu'on retire du processus, et d'un condensat de solution aqueuse de dichlorhydrines de glycérine, qu'on recycle.

4. Dichlorhydrines de glycérine, caractérisées en ce qu'elles sont obtenues par le procédé faisant l'objet de l'une des revendications 1 à 3.