

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 15336**

(54) Procédé de fabrication continue de peroxyde de lauroyle et produit obtenu suivant ce procédé.

(51) Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). C 07 C 179/15, 178/00 // C 08 F 4/34.

(22) Date de dépôt ..... 9 juillet 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : RFA, 11 juillet 1979, n° P 29 28 020.4.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 5 du 30-1-1981.

(71) Déposant : PEROXID-CHEMIE GMBH, résidant en RFA.

(72) Invention de : Gottfried Brossmann et Hans Appel.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Solvay et Cie (Société anonyme), direction nationale pour la France,  
12, cours Albert-I<sup>er</sup>, 75383 Paris Cedex 08.

- 1 -

Procédé de fabrication continue de peroxyde de lauroyle  
et produit obtenu suivant ce procédé

Cas PC.79/5PEROXID-CHEMIE G.m.b.H.

La présente invention concerne un procédé de fabrication continue de peroxyde de lauroyle ainsi que le produit obtenu suivant ce procédé.

Le peroxyde de lauroyle (qu'il faudrait désigner par l'appel-  
5 lation peroxyde de dilauroyle suivant le système de nomenclature)  
constitue un catalyseur fréquemment utilisé pour les réactions de  
polymérisation. La fabrication s'effectue par réaction de chlorure  
de lauroyle avec du peroxyde d'hydrogène dans des conditions  
variables de température, de durée et de pH. Pour cette fabrication,  
10 on peut distinguer essentiellement deux types de procédé. Dans  
le premier, on porte le chlorure d'acide à la réaction dans un  
solvant organique, en particulier de l'essence (de pétrole), et  
dans le second type de procédé on n'utilise pas de solvant organique.  
Il est possible, dans les procédés utilisant des solvants organiques,  
15 d'effectuer la réaction à des températures relativement basses.  
Cela est avantageux car dans ces conditions, malgré la nécessité  
de durées de réaction relativement plus longues, la décomposition  
du peroxyde d'hydrogène et du peroxyde et l'hydrolyse du chlorure  
d'acide ne se produisent que lentement. Par contre, les procédés  
20 exécutés en l'absence de solvants organiques s'exécutent à des  
températures supérieures au point de fusion du peroxyde de lauroyle,

- 2 -

c'est-à-dire entre 50 et 70°C, et avec de très courtes durées de réaction (ou de séjour) (cf. la demande de brevet publiée en République Fédérale d'Allemagne sous le n° DE-AS 16 43 599 et le brevet publié en République Démocratique d'Allemagne sous le  
5 n° DL-PS 38 072). Un inconvénient essentiel des procédés utilisant des solvants organiques réside dans le fait que ces solvants ne peuvent pratiquement pas être récupérés et donnent lieu à des problèmes importants en ce qui concerne la pollution par les gaz résiduels. Au surplus, le traitement de l'eau résiduelle du  
10 procédé pose lui aussi des difficultés sérieuses. La pollution par l'eau résiduelle reste importante malgré l'emploi de la flottation et le traitement de la boue qui en résulte. Par contre, dans les procédés qui fonctionnent en l'absence de solvants organiques, l'emploi d'une température de réaction élevée présente  
15 un inconvénient car par suite des courtes durées de séjour le réglage s'avère difficile et la manipulation des peroxydes décomposables à ces températures élevées impose des mesures de prudence particulières.

Par conséquent, la présente invention a pour objectif d'écarter  
20 les inconvénients de ces deux types de procédé connus et de procurer un procédé de fabrication continu de peroxyde de lauroyle qui ne nécessite pas l'emploi de solvants organiques et qui, par ailleurs, peut être exécuté à des températures aussi basses ou même plus basses que celles utilisées dans les procédés aux  
25 solvants.

Conformément à l'invention, ledit objectif est atteint grâce à un procédé de fabrication continue de peroxyde de lauroyle en l'absence de solvants organiques à partir de chlorure de lauroyle brut, d'une lessive de soude caustique et de peroxyde d'hydrogène  
30 par addition continue des composés participant à la réaction dans un réacteur soumis à agitation et par exécution de la réaction en une durée de séjour moyenne de 15 à 30 minutes, procédé selon lequel on maintient la température dans le réacteur entre 0 et 20°C par refroidissement, en ce qu'on ajoute le peroxyde d'hydrogène  
35 à raison de 1,0 à 3 % en poids de la quantité totale des composés

participant à la réaction et la soude caustique en une quantité telle que sa concentration dans le mélange de réaction sortant soit de 0,15 à 0,30 N, en ce qu'on chauffe le mélange retiré du réacteur au moyen d'eau ayant une température de 70 à 90°C, une  
5 température supérieure à la température de fusion du peroxyde de lauroyle et en ce qu'on sépare le peroxyde de lauroyle en fusion dans un séparateur.

On constate de manière surprenante que le mode opératoire de la présente invention permet d'abaisser de façon décisive la  
10 température de réaction élevée qui était nécessaire jusqu'ici pour exécuter les procédés en l'absence de solvants, et ce sans utiliser de solvants organiques et sans nuire à la facilité de manipulation de la solution.

La température de réaction est de préférence de 5 à 15°C.

15 La quantité de lessive de soude caustique mise en oeuvre est réglée de telle manière que l'on atteigne, dans le liquide sortant, la concentration indiquée ci-avant, de préférence de 0,18 à 0,25 N. La concentration moyenne en NaOH n'est pas critique; ce qui compte, c'est la concentration dans le liquide sortant.

20 Comme chlorure d'acide, on emploie de préférence un produit tel que celui obtenu par chloration de l'acide laurique au moyen de trichlorure de phosphore. Le chlorure brut ainsi préparé est opportunément mis en oeuvre tel quel, sans épuration préalable. On préfère utiliser un chlorure brut ayant une teneur en chlore  
25 saponifiable égale à 101 à 110 % par rapport à celle du chlorure de lauroyle pur.

Dans les conditions de réaction préférées indiquées ci-dessus, la durée de séjour moyenne est de 20 à 25 minutes. Il est possible de réduire la durée de la réaction, mais cela donne lieu à une  
30 augmentation de la teneur en chlore du produit.

La concentration en peroxyde d'hydrogène dans la phase de réaction aqueuse est de préférence de 1,5 à 2,5 % en poids. A des concentrations plus élevées, il se produit une formation accélérée de mousse. Il est opportun d'utiliser un excès. L'excès  
35 de  $H_2O_2$  utilisé est de préférence de 30 à 60 % par rapport à la

quantité théoriquement nécessaire. L'abaissement de l'excès élève la teneur en chlore du produit. Il est aisé de déterminer la quantité excédentaire dans le liquide sortant.

La concentration en soude caustique est particulièrement critique dans le cadre de l'invention. Elle est réglée sur la base de l'alcalinité de la lessive mère sortant du réacteur. Il est préférable d'utiliser la soude caustique en une concentration équivalente à la quantité de peroxyde d'hydrogène, c'est-à-dire en un excès de 30 à 60 % par rapport à la quantité théoriquement nécessaire. En dehors de la quantité ajoutée, la concentration en soude caustique dans le liquide sortant peut aussi être réglée avec précision par dilution du mélange réactionnel au moyen d'eau.

Si la concentration en soude caustique dans le liquide sortant dépasse la limite de concentration supérieure admissible, il se forme de la mousse et la teneur en peracide dans l'acide résiduaire augmente. Si on n'atteint pas la concentration indiquée, la teneur en chlore du produit augmente. De plus, dans ce cas, la teneur en oxygène actif du produit diminue.

Le démarrage de la réaction continue s'effectue opportunément par charges successives en commençant à doser les corps participant à la réaction dès que l'on a atteint, dans le réacteur, les valeurs de concentration indiquées pour le liquide sortant.

Le mélange de réaction soutiré est chauffé, au moyen d'eau ayant une température de 70 à 90°C, à une température supérieure à la température de fusion du peroxyde de lauroyle, de préférence à une température de 56 à 65°C. Le peroxyde de lauroyle se trouvant à l'état fondu peut alors être séparé directement dans le séparateur. La quantité d'eau nécessaire à cet effet est en général égale à 1,5 à 3 fois la quantité de liquide sortant. Cela signifie qu'il faut mélanger le mélange de réaction sortant avec de l'eau chauffée à la température mentionnée dans le rapport de 1:1,5 à 3. Suivant une forme d'exécution préférée du procédé de la présente invention, il est opportun d'abaisser en même temps le pH jusqu'à la zone de 9,5 à 11 par addition d'un acide,

- 5 -

opportunément d'un acide minéral tel que l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique. Il faut, ce faisant, éviter d'abaisser le pH en dessous de 9,5 car cela donnerait lieu à la libération d'acide laurique.

5           Conformément à une autre forme d'exécution préférée de l'invention, on ajoute en outre un sel de métal lourd à la solution réactionnelle sortante. On obtient des résultats particulièrement avantageux en utilisant des sels de fer divalent, par exemple du sulfate ferreux. Cette forme d'exécution de l'invention conduit  
10 à une pureté améliorée des produits, en particulier à une réduction de la teneur en oxygène actif de l'acide résiduaire. Toutefois, au lieu de sels de fer on peut aussi utiliser d'autres sels de métaux lourds, par exemple des sels de manganèse, de nickel et de chrome. Si on emploie des sels de fer, la quantité la plus  
15 favorable à ajouter est de 0,001 à 0,05 % en poids d'ion fer par kilogramme de peroxyde de lauroyle. Cela correspond, si on emploie du sulfate ferreux contenant de l'eau de cristallisation de qualité courante, à l'addition d'environ 50 mg par kilogramme de peroxyde de lauroyle. L'utilisation du sel de métal lourd  
20 réduit en outre la possibilité de formation de mousse dans le séparateur.

          L'abaissement de la teneur en oxygène actif dans l'acide laurique récupéré comme produit résiduaire, réalisé par le procédé, permet de traiter cet acide par distillation afin de récupérer  
25 sans danger de l'acide laurique à l'état pur.

          La lessive mère séparée dans le séparateur est acidifiée et traitée dans un autre séparateur pour séparer de l'acide résiduaire et de l'eau résiduaire. L'eau résiduaire s'écoule à l'état à peu près clair et peut, après neutralisation, être amenée au canal de  
30 dérivation sans subir d'autres traitements particuliers.

          L'exemple donné ci-après explicite l'invention de manière plus détaillée.

#### Exemple

          Dans un récipient ouvert à agitateur, en acier inoxydable,  
35 muni d'une enveloppe de réfrigération, d'un serpentín de réfrigé-

- 6 -

ration, d'un agitateur turbinaire et d'un tuyau de trop-plein, on introduit par heure 13,95 kg de chlorure de lauroyle brut (contenant environ 102 à 106 % de chlore saponifiable) ainsi qu'une lessive de soude caustique et du peroxyde d'hydrogène en des quantités

5 telles que la concentration en NaOH dans le liquide sortant soit de 0,2 N et que ce liquide contienne 0,6 % de  $H_2O_2$ . La durée du séjour dans le récipient est de 20 à 25 minutes, à une température maintenue à 10-15°C par refroidissement. L'addition des corps participant à la réaction s'effectue par des tuyaux d'amenée qui

10 débouchent à proximité du fond du récipient. Le mélange de réaction qui s'écoule par le trop-plein est dilué au moyen d'à peu près la même quantité d'eau ayant la température ambiante, le pH est abaissé à 10,5-11 avec de l'acide sulfurique concentré, puis on ajoute 50 mg de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  par kg de peroxyde de lauroyle

15 présent dans la solution et on chauffe enfin à 56-60°C par ajout d'une fois et demie la quantité d'eau ayant une température d'environ 85°C. Le mélange ainsi obtenu est immédiatement séparé dans le séparateur. La lessive mère qui sort du séparateur est amenée dans un récipient à agitateur, portée à pH : 1-2 au moyen

20 d'acide sulfurique puis envoyée dans un autre séparateur où on obtient de l'acide résiduaire et de l'eau résiduaire. On obtient ainsi approximativement 11,9 kg de peroxyde de lauroyle et 0,5 kg d'acide résiduaire, par heure.

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

1 - Procédé de fabrication continue de peroxyde de lauroyle en l'absence de solvants organiques à partir de chlorure de lauroyle brut, d'une lessive de soude caustique et de peroxyde d'hydrogène par addition continue des composés participant à la réaction dans un réacteur soumis à agitation et par exécution de la réaction en une durée de séjour moyenne de 15 à 30 minutes, caractérisé en ce qu'on maintient la température dans le réacteur entre 0 et 20°C par refroidissement, en ce qu'on ajoute le peroxyde d'hydrogène à raison de 1,0 à 3 % en poids de la quantité totale des composés participant à la réaction et la soude caustique en une quantité telle que sa concentration dans le mélange de réaction sortant soit de 0,15 à 0,30 N, en ce qu'on chauffe le mélange retiré du réacteur, au moyen d'eau ayant une température supérieure de 70 à 90°C, à une température supérieure à la température de fusion du peroxyde de lauroyle et en ce qu'on sépare le peroxyde de lauroyle en fusion dans un séparateur.

2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on maintient la température dans le réacteur à 5 à 15°C.

3 - Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on ajoute 1,5 à 2,5 % en poids de peroxyde d'hydrogène.

4 - Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre un excès de peroxyde d'hydrogène de 30 à 60 % par rapport à la quantité théoriquement nécessaire.

5 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre la soude caustique en une quantité telle que sa concentration dans le mélange de réaction sortant soit de 0,18 à 0,25 N.

6 - Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce qu'on ajoute la soude caustique en un excès de 30 à 60 % par rapport à la quantité théoriquement nécessaire.

7 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre du chlorure d'acide brut ayant une teneur en chlore saponifiable égale à 101 à 110 %.

- 8 -

8 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on maintient une durée de séjour moyenne de 20 à 25 minutes.

5 9 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on chauffe le mélange de réaction retiré, à 56 à 65°C, par addition d'eau.

10 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on règle le pH du mélange de réaction retiré du réacteur à une valeur de 9,5 à 11.

10 11 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on ajoute un sel de métal lourd au mélange de réaction retiré du réacteur.

12 - Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce qu'on ajoute du sulfate ferreux.

15 13 - A titre de produit à usage industriel, le peroxyde de lauroyle fabriqué suivant l'une quelconque des revendications 1 à 12.