

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 042 793

②1 N° d'enregistrement national : 15 60186

⑤1 Int Cl⁸ : C 07 C 407/00 (2017.01), C 07 C 409/00, B 01 J 19/
24, B 01 F 11/00

⑫ DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 26.10.15.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 28.04.17 Bulletin 17/17.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : BLUM ALBERT, MAJ PHILIPPE et
HUB SERGÉ.

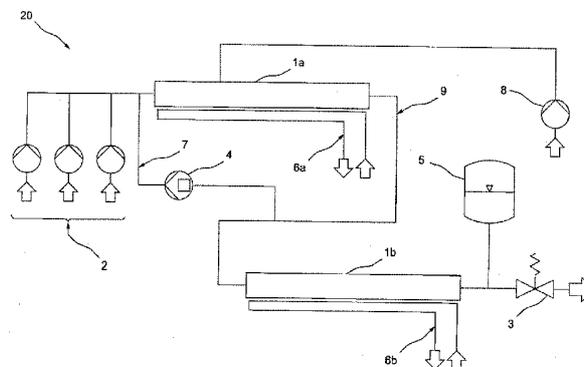
⑦3 Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

⑤4 SYNTHÈSE DE PEROXYDES ORGANIQUES A L'AIDE D'UN REACTEUR AGITE A ECOULEMENT
OSCILLATOIRE.

⑤7 La présente invention concerne un procédé et un appareil (10, 20) pour la préparation continue de peroxydes organiques, le réacteur comprenant au moins un canal d'écoulement (1, 1a, 1b) conçu comme une zone de réaction; un système d'entrée (2) qui est en communication fluidique avec une première extrémité dudit au moins un canal d'écoulement et conçu pour introduire deux substances ou plus ou une combinaison de substances dans ledit au moins un canal d'écoulement; un système de sortie (3) en communication fluidique avec une deuxième extrémité dudit au moins un canal d'écoulement, la deuxième extrémité étant située en aval de la première extrémité et le système de sortie étant conçu pour extraire un produit de réaction présent au niveau de la deuxième extrémité; un système oscillatoire (4, 5) conçu pour superposer un écoulement oscillatoire à l'écoulement de substances qui passe au travers dudit au moins un canal d'écoulement, l'écoulement oscillatoire étant effectué dans au moins une section dudit au moins un canal d'écoulement; et un dispositif de commande conçu pour mettre en oeuvre le procédé par commande du système d'entrée afin d'introduire, selon une première caractéristique, au moins deux substances ou une combinaison de substances dans ledit au moins un canal d'écoulement, du système oscillatoire afin de superposer un écoulement oscillatoire à au moins une partie de l'écoulement de substances passant au travers dudit au moins un canal d'écoulement et du système de sortie afin d'extraire, de façon continue, le produit de réaction formé dans le canal d'écoulement des substances introduites de manière telle que le débit massique de sortie correspondent à la

somme des débits massiques d'entrée.



FR 3 042 793 - A1



SYNTHÈSE DE PEROXYDES ORGANIQUES À L'AIDE D'UN RÉACTEUR AGITÉ À ÉCOULEMENT OSCILLATOIRE

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne une synthèse efficace et sûre de peroxydes organiques et en particulier une synthèse continue de peroxydes organiques dans des conditions d'écoulement oscillatoire.

HISTORIQUE DE L'INVENTION

Les peroxydes organiques jouent un rôle important comme initiateurs dans la préparation de polymères ou comme oxydants dans des préparations médicales et des synthèses chimiques complexes.

Les peroxydes organiques sont des composés thermiquement sensibles, hautement réactifs, connus pour se décomposer dans une réaction exothermique autoaccélérée lorsqu'ils ne sont pas maintenus à une température suffisamment basse. Le démarrage et l'évolution d'une réaction autoaccélérée respective non seulement dépendent de la température, mais également des conditions de dissipation thermique dans lesquelles le peroxyde organique respectif est maintenu. Une SADT (Self Accelerating Decomposition Temperature - température de décomposition autoaccélérée) définissant la température la plus basse à laquelle la décomposition exothermique peut démarrer ne représente donc pas une valeur absolue mais reflète également les conditions dans lesquelles le peroxyde organique respectif est maintenu. De plus petits emballages présentent habituellement un rapport surface/volume plus élevé que celui des emballages plus grands et par conséquent de meilleures conditions de dissipation thermique, ce qui résulte en des SADT plus élevées.

En raison de leur instabilité thermique, une synthèse de peroxydes organiques demande une régulation de température très précise pour éviter de quelconques incidents sérieux. Étant donné que les procédés respectifs de production ou de préparation utilisent une réaction à deux phases ou à phases multiples de phases non miscibles, un mélange minutieux des constituants de réaction est nécessaire pour atteindre une vitesse de réaction satisfaisante.

Les peroxydes organiques peuvent être produits dans des procédés discontinus ou continus. Dans les procédés discontinus, les réactifs, soit sont tous chargés dans un réacteur (réaction par lots), soit un réactif ou un catalyseur est dosé dans les autres réactifs situés dans un réacteur (réaction semi-continue). Le rapport entre le volume de réaction et la surface de refroidissement disponible dans ces réacteurs est habituellement élevé, ce qui rend une régulation précise de la température difficile et limite donc la quantité de peroxydes organiques pouvant être produits en sécurité au sein d'un lot.

Pour de plus grands volumes de production, on préfère par conséquent des procédés continus de préparation, où l'alimentation des matériaux de départ et l'extraction du produit final se produisent sur une base continue.

L. Fritzsche et A. Knorr décrivent, dans "Transformation of the 2nd step of a peroxyester synthesis from semi-batch to continuous mode", *Chemical Engineering and Processing* 70 (2013) 217-221, une transformation d'une synthèse de peroxydes organiques d'un mode semi-continu en un mode continu. La réaction est réalisée dans un réacteur tubulaire à écoulement continu soumis à des ultrasons pour un mélange amélioré et une augmentation de l'interface de la limite des phases et donc un meilleur transfert de masse entre les deux phases.

Dans "Continuous synthesis of a high energetic substance using small scale reactors", Chemical Engineering Transactions, 32 (2013) 685-690, L. Fritzsche et A. Knorr décrivent un réacteur "split-and-recombine" (SAR - division et recombinaison), dans lequel deux canaux à méandres se divisent et se recombinent à maintes reprises tout au long de leurs longueurs. Le réacteur SAR est utilisé pour la synthèse de TBPEH (peroxy-2-éthylhexanoate de tert-butyle) avec une application d'ultrasons.

Le document WO 2008/006666 A1 décrit par exemple un procédé continu pour la préparation de peroxydes d'acyle à l'aide d'un réacteur présentant deux zones de réaction. La première zone de réaction est conçue comme un réacteur à boucle, où la plus grande partie du mélange réactionnel à deux phases est mise en circulation dans une boucle refroidie, alors qu'une partie de celui-ci, ou plus précisément entre 20% et 50% du volume en circulation, est alimentée dans la deuxième zone de réaction et remplacée par une quantité correspondante de matériaux de départ nouvellement alimentés. La deuxième zone de réaction est formée par un réacteur cellulaire agité, où deux cellules de réaction ou plus sont reliées en série, le contenu de chacune des cellules de réaction étant mélangé par au moins un agitateur. Les cellules de réaction sont reliées les unes aux autres de manière telle qu'il n'existe pratiquement pas de mélange en retour du mélange réactionnel d'une cellule de réaction en aval dans une cellule de réaction en amont. Bien que permettant une préparation continue de peroxydes organiques, le traitement dans la deuxième zone de réaction représente une séquence de CSTR (continuous stirred tank reactors - réacteurs à cuve agités en continu) plutôt qu'un réacteur continu, à flux continu, puisque la deuxième zone de réaction est organisée en une cascade de cellules, chaque cellule traitant une certaine partie du volume total de réaction pendant une période

spécifiée. En raison du traitement en cellule, le rapport entre la surface de refroidissement et le volume du mélange réactionnel est toujours comparativement bas dans la deuxième zone de réaction, ce qui limite le débit du réacteur ou nécessite un grand nombre de cellules de réaction. A l'inverse d'une réaction à écoulement continu, l'agitation entraîne un remélange de portions où la conversion est dans un état avancé avec des portions où la conversion est encore basse. De ce fait, les CSTR nécessitent de nombreuses cellules pour obtenir une bonne conversion finale. Comme autre conséquence du remélange, les agitateurs mécaniques ne réalisent pas un mélange finement dispersé des phases, ce qui entraîne une conversion comparativement basse et/ou un temps de séjour long (temps nécessaire pour que le mélange réactionnel passe au travers du réacteur).

Les réacteurs à flux continu tels que, par exemple, les réacteurs tubulaires, les réacteurs à plaques ou analogues permettent une préparation continue de peroxydes organiques dans un écoulement continu. Les réacteurs à flux continu comprennent au moins un canal de réacteur au travers duquel passe le mélange réactionnel, les canaux pouvant être reliés en parallèle et/ou en série lorsque plus d'un canal de réacteur est utilisé. En raison de l'écoulement continu du mélange réactionnel au travers des canaux de réacteur, une concentration locale en constituants de réaction dépend, en gros, de la distance traversée par le mélange réactionnel le long de la longueur du canal/des canaux de réacteur jusqu'à la position respective et peut être décrite au moyen d'un modèle de réacteur à écoulement piston. En d'autres termes, la concentration en constituants du mélange réactionnel est supposée changer uniquement le long de sa direction d'écoulement, tout en ne présentant pas de gradients transversaux par rapport à la direction d'écoulement.

Le mélange des phases dans les réacteurs à flux continu est habituellement réalisé par la création de turbulences, c'est-à-dire des écoulements locaux irréguliers dans des directions différentes par rapport à la direction principale de l'écoulement. Les turbulences peuvent être créées, soit au moyen de débits élevés (habituellement caractérisés par un nombre de Reynolds supérieur à environ 3000), soit par l'introduction de moyens de redirection dans la voie d'écoulement, tels que des chicanes (cf. par exemple WO 1999/55457 A1), ou par des irrégularités des parois de canal (par exemple des saillies ou des indentations hélicoïdales, comme divulgué dans le document WO 2006/092360 A1) ou par des modifications dans la direction du canal de réaction ou de la voie d'écoulement (comme par exemple décrit dans le document WO 2012/095176 A1) ou par division et recombinaison de l'écoulement (par exemple des structures en arête de hareng, comme décrit dans le document WO 2014/044624 A1). Les turbulences non seulement réalisent un mélange minutieux des phases non miscibles présentes dans la synthèse de peroxydes organiques, mais entraînent habituellement aussi des tailles maximales de gouttelettes plus petites que celles qui sont possibles avec des moyens d'agitation mécanique tels que des agitateurs ou analogues. Des tailles maximales de gouttelettes plus petites réalisent à leur tour des surfaces de réaction plus grandes, ce qui provoque des vitesses de réaction plus élevées et donc des temps de réaction plus courts. Étant donné qu'un mélange basé sur des turbulences ne nécessite pas de pièces en mouvement, les réacteurs respectifs sont également appelés mélangeurs statiques.

Les conditions de procédé pour la synthèse de peroxydes organiques peuvent être améliorées par l'utilisation de ce qu'on appelle des miniréacteurs. Les miniréacteurs sont caractérisés en ce qu'ils présentent des dimensions de canal d'écoulement (transversales par rapport à la direction principale de l'écoulement) dans la plage des

millimètres (milliréacteurs) ou même des micromètres (microréacteurs). Une utilisation de miniréacteurs réduit significativement le volume local de réaction, tout en augmentant en même temps le rapport entre la surface du canal de réacteur disponible pour le refroidissement et le volume du canal de réacteur. Ceci permet une régulation améliorée des températures locales de réaction qui, ensemble avec les volumes locaux plus petits, améliore la sécurité du procédé de préparation.

Un exemple d'un miniréacteur continu, à flux continu, est un échangeur à plaques tel que par exemple décrit dans le document WO 2007/125091 A1. L'échangeur à plaques comprend trois plaques agencées pour former des canaux de réacteur et des canaux d'échange thermique entre eux. Le réacteur peut être utilisé pour la synthèse de peroxydes organiques pour lesquels deux canaux de réacteur sont reliés en série. Deux réactifs sont alimentés dans un premier des deux canaux de réacteur pour former un produit intermédiaire qui est ensuite alimenté dans l'autre des deux canaux de réacteur, ensemble avec un troisième réactif, pour former le produit final. Un fluide de transfert thermique s'écoule au travers des canaux d'échange thermique pour dissiper la chaleur de réaction.

Un exemple d'un miniréacteur continu, à flux continu, est divulgué dans le document WO 2014/044624 A1. Le réacteur comprend au moins deux structures de type peigne, avec des dents inclinées. Une des deux structures est disposée au-dessus de l'autre de manière telle que les dents des deux structures se croisent. Les structures ainsi combinées sont placées dans un logement, couvrant les faces de dessus et du fond pour former des trajets qui se croisent le long desquels on force le changement répétitif de la direction de l'écoulement d'un fluide. Pour permettre une préparation de peroxydes

organiques, le logement est placé dans un tube traversé par un liquide de refroidissement.

Le miniréacteur à flux continu divulgué dans le document WO 2012/095176 A1 utilise un canal de réaction, dont les directions de trajet changent de manière répétitive. Le canal de réaction est formé dans une plaque couverte par une autre plaque. Pour intensifier les turbulences et donc améliorer le mélange du fluide traité, un écoulement oscillatoire est superposé à l'écoulement permanent des fluides.

L'écoulement oscillatoire est limité à une région entre l'entrée pour les matériaux de départ et la sortie pour le produit final et entraîne des débits élevés récurrents à l'intérieur du réacteur. L'expression "écoulement oscillatoire" signifie une variation du débit en fonction du temps, le débit moyen d'un écoulement oscillatoire étant égal à zéro. Lors de la superposition d'un écoulement oscillatoire à un écoulement permanent, le débit moyen est donc donné par la vitesse de l'écoulement permanent. En raison des débits temporaires plus élevés, cependant, des turbulences plus fortes sont créées, qui entraînent un mélange plus efficace des constituants du mélange réactionnel. Le temps de séjour du mélange réactionnel n'est pas influencé par l'écoulement oscillatoire, puisque le débit moyen est toujours égal au débit permanent.

Une superposition d'un écoulement oscillatoire à un écoulement permanent a déjà été décrite dans le fascicule du brevet US 4 271 007 comme moyen approprié pour empêcher un dépôt de solides sur les parois d'un réacteur tubulaire utilisé pour le craquage d'hydrocarbures à haute température. La fréquence d'oscillation utilisée était de 115 Hz. Le document WO 2012/095176 A1 décrit l'utilisation d'un écoulement oscillatoire dans un miniréacteur, dont le

canal de réacteur est conçu avec des changements répétés de trajet. L'écoulement oscillatoire est superposé à un écoulement permanent pour mélanger efficacement une suspension en traitement, de manière telle qu'un dépôt de matériau solide dans le réacteur est empêché et qu'on ne doit pas se préoccuper d'une quelconque sédimentation, ni d'un quelconque encrassement ou bouchage du réacteur.

Une préparation de peroxydes organiques dans des réacteurs à débit continu est à présent effectuée dans des conditions d'écoulement permanent, où les débits locaux ne changent pas en fonction du temps. Pour obtenir un mélange requis des constituants dans le mélange réactionnel, le débit du mélange réactionnel doit être suffisamment élevé pour provoquer des conditions d'écoulement turbulent. Dans ce contexte, il est noté que, bien que des turbulences introduisent des conditions d'écoulement chaotique, le débit au travers d'une section du réacteur (une longueur du canal d'écoulement) ne change généralement pas en fonction du temps et l'expression "conditions d'écoulement permanent" dans ce document est par conséquent également utilisée pour les écoulements turbulents, où le profil du mouvement du fluide le long de la longueur du trajet du réacteur ne change pas en fonction du temps. L'expression "écoulement permanent" telle qu'utilisée dans ce fascicule se réfère non seulement à un écoulement permanent (changeant éventuellement lentement et/ou légèrement) mais également à des caractéristiques d'écoulement intermittentes, plus ou moins périodiques, telles que des écoulements pulsés, dont les périodes d'intermission sont nettement plus courtes que le temps de réaction, par exemple d'un facteur de dix ou plus.

Étant donné qu'une synthèse de peroxydes organiques doit être réalisée à des températures relativement basses, les temps de réaction nécessaires sont comparativement longs. En vue de compléter une synthèse respective dans la mesure souhaitée dans un réacteur à flux

continu utilisé dans des conditions d'écoulement permanent, le mélange réactionnel doit rester dans le réacteur pendant tout le temps de réaction nécessaire. Le laps de temps qui s'écoule entre une introduction de matériaux de départ et la sortie d'un produit final synthétisé à partir de ces matériaux de départ est appelé temps de séjour et correspond au temps de réaction ci-dessus. Ensemble avec le débit du mélange réactionnel, cette période de temps définit la longueur du trajet de réaction nécessaire. Plus le débit nécessaire est élevé et plus le temps de séjour est long, plus le canal d'écoulement définissant le trajet est long.

Une synthèse de peroxydes organiques nécessite également une régulation efficace de la température du milieu réactionnel. Les dimensions latérales du canal d'écoulement, c'est-à-dire ses dimensions transversales par rapport à la direction de l'écoulement qu'il définit, doivent par conséquent être, au moins dans une direction, suffisamment petites pour garantir un transfert thermique efficace. En raison de ces limitations de la section transversale, un canal d'écoulement long implique conformément une résistance élevée à l'écoulement. Des résistances élevées à l'écoulement entraînent à leur tour des pertes de charge considérables qui sont difficiles à manipuler et qui peuvent représenter un défi technique à la mise en œuvre d'un réacteur respectif. De plus, des canaux d'écoulement de réaction longs impliquent également de grands volumes de réaction qui donnent lieu, dans le cas de peroxydes, à des risques sérieux.

Il existe par conséquent un souhait pour un procédé et un appareil permettant une synthèse sûre, à grand échelle, de peroxydes organiques dans des conditions de flux continu, continues.

RÉSUMÉ DE L'INVENTION

L'objet ci-dessus est obtenu par l'invention telle que définie dans les revendications indépendantes.

Un procédé respectif pour la préparation continue de peroxydes organiques comprend l'étape d'utilisation d'un réacteur à débit continu présentant au moins un canal d'écoulement conçu comme une zone de réaction ; un système d'entrée qui est en communication fluidique avec une première extrémité dudit au moins un canal d'écoulement et qui est conçu pour introduire deux substances ou plus ou une combinaison de substances dans ledit au moins un canal d'écoulement ; un système de sortie en communication fluidique avec une deuxième extrémité dudit au moins un canal d'écoulement, la deuxième extrémité étant située en aval de la première extrémité et le système de sortie étant conçu pour extraire un produit de réaction présent au niveau de la deuxième extrémité ; et un système oscillatoire conçu pour superposer un écoulement oscillatoire à l'écoulement de substances qui passe au travers dudit au moins un canal d'écoulement, l'écoulement oscillatoire étant effectué dans au moins une section dudit au moins un canal d'écoulement. Le procédé pour une préparation continue de peroxydes organiques comprend en outre les étapes d'introduction, selon une première caractéristique, d'au moins deux substances ou d'une combinaison de substances dans ledit au moins un canal d'écoulement ; de superposition, par l'utilisation du système oscillatoire, d'un écoulement oscillatoire à au moins une partie de l'écoulement de substances passant au travers dudit au moins un canal d'écoulement pour créer des turbulences dans l'écoulement de substances ; et d'extraction du produit de réaction formé dans ledit au moins un canal d'écoulement des substances introduites, l'extraction étant réalisée de façon continue à l'aide du système de sortie, le débit massique de sortie correspondant à la somme des débits massiques d'entrée.

Dans ce contexte, il est noté que les termes "incluant", "comprenant", "contenant", "présentant" et "avec", ainsi que les modifications grammaticales correspondantes, utilisés dans ce fascicule et dans les revendications pour lister des caractéristiques, doivent généralement être considérés comme spécifiant une liste non exhaustive de caractéristiques, telles que, par exemple, des étapes de procédé, des constituants, des plages, des dimensions ou analogues et n'écartent en aucune manière la présence ou l'addition d'une ou de plusieurs autres caractéristiques ou d'un ou de plusieurs groupes d'autres caractéristiques ou de caractéristiques supplémentaires. Il est en outre noté que l'expression "produit de réaction" telle qu'utilisée dans ce document spécifie le résultat d'une réaction qui a eu lieu dans la/les zones de réaction du réacteur et non pas uniquement le produit d'une réaction chimique basée sur les matériaux de départ. Il est également entendu que le terme "substance" est utilisé pour spécifier un matériau de départ dans la signification d'un réactant ou d'un réactif ainsi que dans la signification d'un mélange de réactants avec un ou plusieurs autres matériaux, tels que par exemple un solvant ou un catalyseur ou analogues, et que l'expression "écoulement de substances" inclut non seulement les substances introduites mais également d'éventuels produits de réaction déjà amenés dans le procédé. Le terme "substances" spécifie en particulier les réactants, additifs et solvants nécessaires et utilisés pour la préparation d'un peroxyde organique. Enfin, il est souligné que le terme "continu" est utilisé dans ce fascicule pour caractériser n'importe quel procédé ou n'importe quelle opération réalisé(e) en continu ou de manière intermittente et non pas dans des parties séparées comme cela est caractéristique pour le traitement par lots.

Avantageusement, l'étape d'utilisation d'un réacteur à débit continu comprend l'utilisation d'un réacteur présentant en outre un système de régulation de la température conçu pour réguler le profil de

température le long de la longueur dudit au moins un canal d'écoulement et le procédé comprenant en outre l'étape de régulation du profil de température le long dudit au moins un canal d'écoulement à l'aide du système de régulation de la température.

Aussi, l'étape de superposition d'un écoulement oscillatoire à au moins une partie de l'écoulement de substances qui passe au travers dudit au moins un canal d'écoulement comprend l'utilisation d'un système oscillatoire présentant un dispositif de génération d'un écoulement oscillatoire en communication fluidique avec ledit au moins un canal d'écoulement en une première position et un accumulateur hydraulique en communication fluidique avec ledit au moins un canal d'écoulement en une deuxième position, différente de la première position.

Le procédé est avantageusement réalisé dans un appareil conçu comme un réacteur à débit continu qui comprend au moins un canal d'écoulement conçu comme une zone de réaction ; un système d'entrée qui est en communication fluidique avec une première extrémité dudit au moins un canal d'écoulement et conçu pour introduire deux substances ou plus ou une combinaison de substances dans ledit au moins un canal d'écoulement ; un système de sortie en communication fluidique avec une deuxième extrémité dudit au moins un canal d'écoulement, la deuxième extrémité étant située en aval de la première extrémité et le système de sortie étant conçu pour extraire un produit de réaction présent au niveau de la deuxième extrémité ; un système oscillatoire conçu pour superposer un écoulement oscillatoire à l'écoulement de substances qui passe au travers dudit au moins un canal d'écoulement, l'écoulement oscillatoire étant effectué dans au moins une section dudit au moins un canal d'écoulement ; et un dispositif de commande conçu pour commander le système d'entrée afin d'introduire, selon une première caractéristique, au moins deux

substances ou une combinaison de substances dans ledit au moins un canal d'écoulement, le système oscillatoire afin de superposer un écoulement oscillatoire à au moins une partie de l'écoulement de substances passant au travers dudit au moins un canal d'écoulement et le système de sortie afin d'extraire, de façon continue, le produit de réaction formé dans le canal d'écoulement des substances introduites de manière telle que le débit massique de sortie correspond à la somme des débits massiques d'entrée.

Grâce à un procédé de préparation et un appareil tels que spécifiés ci-dessus, les conditions d'écoulement turbulent requises pour un mélange minutieux des constituants de réaction peuvent être obtenues dans une large mesure, indépendamment du débit nominal du réacteur à débit continu. Alors que le débit nominal est, en gros, défini par la capacité d'écoulement moyenne du réacteur et donc par l'écoulement massique introduit via le système d'entrée, les conditions d'écoulement turbulent sont définies par les débits effectifs qui sont, en raison de l'écoulement oscillatoire superposé, plus élevés, de façon répétée, que le débit moyen. Par l'obtention de conditions d'écoulement turbulent sans devoir augmenter le débit moyen du mélange réactionnel, des réacteurs à flux continu plus courts peuvent être utilisés et le volume de matériau se trouvant dans le procédé peut ainsi être réduit. Étant donné que l'écoulement oscillatoire soutient une réduction de la taille maximale des gouttelettes et une augmentation de la taille minimale des gouttelettes de mélanges à deux phases, il peut également être utilisé pour faire avancer la réaction, pour réduire le temps de séjour requis, pour réduire les réactions secondaires et éviter la formation d'émulsions difficiles à séparer. Alors que le temps de séjour peut être régulé à présent uniquement par l'ajustement de l'écoulement de substances introduites via le système d'entrée, la cinétique de réaction peut être régulée indépendamment par les conditions d'écoulement oscillatoire.

Les débits oscillatoires étant ajustables, indépendamment du débit moyen, des réacteurs à flux continu peuvent être utilisés, qui sont exempts de petits jets, de chicanes, d'orifices ou d'autres obstacles augmentant le coût du réacteur, altérant sa résistance à l'écoulement, donnant lieu à des dépôts de matériau et à un bouchage et entraînant également une distribution irrégulière des tailles des gouttelettes, qui soulève un risque d'une présence de zones "mortes" à réaction très faible et de points "chauds" à réaction très rapide. L'application d'un écoulement oscillatoire aux réacteurs à flux continu respectifs entraîne une distribution uniforme de gouttelettes, dont la taille est définie par les conditions d'écoulement oscillatoire, et détermine le transfert de masse ayant lieu dans la réaction, ce qui permet une facilité de régulation du procédé de préparation avec de très bons rendements espace-temps (quantité de produit obtenue par volume unitaire de réacteur et unité de temps).

Étant donné que le rapport de la surface entourant le mélange réactionnel au volume entouré par la surface est suffisamment élevé dans les réacteurs à flux continu pour permettre une élimination efficace de la chaleur générée au cours du procédé de transformation chimique, des températures de réaction supérieures à la SADT définie pour le peroxyde organique respectif lorsqu'il est stocké dans un récipient peuvent être utilisées sans courir un risque qui entraîne des temps de réaction plus courts.

Grâce au fait d'être en mesure d'ajuster les cinétiques de réaction et les temps de séjour, indépendamment les uns des autres, à différentes architectures de réacteur, il n'existe pas de restrictions en ce qui concerne le type de réacteur à flux continu à utiliser, le type de peroxydes organiques à produire ou les cinétiques de réaction (rapide ou lente) à appliquer. Grâce au fait d'être en mesure d'ajuster un

procédé de production de peroxydes organiques à une architecture donnée de réacteur à flux continu et d'optimiser le procédé de préparation en ce qui concerne un rendement espace-temps maximum possible sans devoir modifier le réacteur lui-même ou de devoir faire fonctionner le procédé de réaction en dehors des contraintes de sécurité, les temps de préparation ainsi que les temps d'arrêt pour les différents cycles de production peuvent ainsi être réduits au minimum.

Des modes de réalisation préférés du procédé de préparation comprennent en outre l'étape d'utilisation d'un réacteur à débit continu qui utilise un système de régulation de la température, conçu pour réguler le profil de température le long de la longueur du canal d'écoulement, et une autre étape de procédé de régulation du profil de température le long dudit au moins un canal d'écoulement à l'aide du système de régulation de la température. L'autre étape de procédé est avantageusement réalisée par le dispositif de commande du réacteur qui est, à cette fin, en outre conçu pour commander le système de régulation de température pour réguler le profil de température le long dudit au moins un canal d'écoulement.

Certaines conceptions du système de régulation de la température défini ci-dessus peuvent en outre permettre une régulation du profil de température dans des sections de manière telle qu'un profil de température dans une section dudit au moins un canal d'écoulement peut être régulé indépendamment d'un profil de température dans une autre section dudit au moins un canal d'écoulement. Des systèmes de régulation de la température et dispositifs de commande respectifs permettent, si nécessaire, un réglage précis de températures de réaction, qui peuvent également être réglées pour varier le long de la longueur dudit au moins un canal d'écoulement.

Selon des modes de réalisation avantageux, une introduction desdites au moins deux substances selon la première caractéristique comprend l'introduction d'au moins une des deux substances d'une manière constante ou pulsée. L'introduction de ladite une ou desdites plusieurs substances de manière pulsée n'influence pas le procédé de réaction dans le réacteur et permet l'utilisation de pompes pulsées telles que des pompes de dosage à membrane ou à piston (à têtes multiples) sans nécessiter d'amortisseur.

Des modes de réalisation préférés peuvent présenter la réalisation de l'étape de superposition d'un écoulement oscillatoire à au moins une partie de l'écoulement de substances qui passe au travers dudit au moins un canal d'écoulement à l'aide d'un système oscillatoire comprenant un dispositif de génération d'un écoulement oscillatoire en communication fluidique avec ledit au moins un canal d'écoulement en une première position et un accumulateur hydraulique en communication fluidique avec ledit au moins un canal d'écoulement en une deuxième position, différente de la première position. L'utilisation d'un système oscillatoire respectif permet un déplacement vers l'arrière et vers l'avant d'un volume de mélange réactionnel entre le dispositif de génération d'un écoulement oscillatoire et l'accumulateur hydraulique et au travers d'au moins une partie dudit au moins un canal d'écoulement sans influencer le fonctionnement du système d'entrée et de sortie.

Des modes de réalisation préférés peuvent en outre présenter l'étape d'utilisation d'un réacteur à débit continu, dont au moins un canal d'écoulement comprend un premier canal d'écoulement et un deuxième canal d'écoulement, une première extrémité du premier canal d'écoulement étant en communication fluidique avec le système d'entrée et une deuxième extrémité du premier canal d'écoulement étant en communication fluidique avec une première extrémité du

deuxième canal d'écoulement. Un réacteur respectif comprend en outre un système de recirculation conçu pour réintroduire une partie du mélange réactionnel sorti de la deuxième extrémité du premier canal d'écoulement dans le premier canal d'écoulement en amont de sa deuxième extrémité. Des modes de réalisation préférés respectifs du procédé de préparation comprennent en outre l'étape de réintroduction d'une partie du mélange réactionnel sorti de la deuxième extrémité du premier canal d'écoulement dans le premier canal d'écoulement en amont de sa deuxième extrémité à l'aide du système de recirculation.

Avantageusement, l'étape d'utilisation d'un réacteur à débit continu comprend l'utilisation du premier canal d'écoulement formé par trois modules de canal d'écoulement reliés en série, le premier module de canal d'écoulement et le deuxième module de canal d'écoulement étant formés chacun par un réacteur "split-and-recombine" alors que le troisième module de canal d'écoulement est formé par un réacteur à canal en méandres, et le système d'entrée étant conçu pour introduire une première substance dans une première entrée du premier module de canal d'écoulement et pour introduire une deuxième substance dans une première entrée du deuxième module de canal d'écoulement, la sortie du premier module de canal d'écoulement étant en communication fluïdique avec une deuxième entrée du deuxième module de canal d'écoulement, la sortie du deuxième module de canal d'écoulement étant en communication fluïdique avec l'entrée du troisième module de canal d'écoulement et la sortie du troisième module de canal d'écoulement étant en communication fluïdique avec un système de recirculation conçu pour réintroduire une partie du mélange réactionnel sorti du troisième module de canal d'écoulement dans une deuxième entrée du premier module de canal d'écoulement.

Avantageusement, le système de recirculation comprend le dispositif de génération d'un écoulement oscillatoire et l'accumulateur hydraulique étant en communication fluidique avec la deuxième extrémité du deuxième canal d'écoulement.

L'étape est de préférence réalisée par le dispositif de commande, qui est à cette fin en outre conçu pour commander le système de recirculation afin de réintroduire une partie du mélange réactionnel sorti de la deuxième extrémité du premier canal d'écoulement dans le premier canal d'écoulement en amont de sa deuxième extrémité.

Dans des conceptions des modes de réalisation respectifs, le système de recirculation comprend avantageusement un dispositif de génération d'un écoulement oscillatoire, l'accumulateur hydraulique étant en communication fluidique avec la deuxième extrémité du deuxième canal d'écoulement. Dans ces modes de réalisation, le dispositif de génération d'un écoulement oscillatoire effectue à la fois une réintroduction d'une partie du mélange réactionnel sorti de la deuxième extrémité du premier canal d'écoulement et une superposition d'un écoulement oscillatoire à un écoulement permanent dans le deuxième canal d'écoulement.

Dans certaines conceptions de ces modes de réalisation, l'étape de régulation du profil de température le long dudit au moins un canal d'écoulement à l'aide du système de régulation de la température comprend en outre l'utilisation d'un système de régulation de la température présentant un premier système d'échange thermique et un deuxième système d'échange thermique, le premier système d'échange thermique étant conçu pour un échange thermique avec le premier canal d'écoulement et le deuxième système d'échange thermique étant conçu pour un échange thermique avec le deuxième canal d'écoulement, ce qui permet une régulation du profil de

température le long du premier canal d'écoulement, séparément du profil de température le long du deuxième canal d'écoulement. L'étape est de préférence réalisée par le dispositif de commande, qui est à cette fin en outre conçu pour réguler le profil de température le long du premier canal d'écoulement, séparément du profil de température le long du deuxième canal d'écoulement. Les conceptions respectives permettent une adaptation optimisée des profils de température aux différentes conditions de réaction présentes dans les deux canaux d'écoulement.

Dans des modes de réalisation avantageux d'un procédé de préparation ci-dessus, l'étape d'utilisation d'un réacteur à débit continu comprend l'utilisation d'un réacteur qui comprend en outre un système d'entrée supplémentaire conçu pour introduire une ou plusieurs substances dans ledit au moins un canal d'écoulement en aval de sa première extrémité, le procédé comprenant en outre l'étape d'introduction d'une ou de plusieurs substances supplémentaires dans ledit au moins un canal d'écoulement en aval de sa première extrémité, conformément à une deuxième caractéristique, et le débit massique de sortie réalisé par le système de sortie inclut en outre également le débit massique d'entrée supplémentaire. L'étape est de préférence effectuée par le dispositif de commande, qui est à cet fin en outre conçu pour commander le système d'entrée supplémentaire afin d'introduire une ou plusieurs substances supplémentaires dans ledit au moins un canal d'écoulement en aval de sa première extrémité, conformément à une deuxième caractéristique, et pour commander le système de sortie pour réaliser le débit massique de sortie afin d'inclure également le débit massique d'entrée supplémentaire. Un système d'entrée supplémentaire respectif permet une commande plus précise des procédés de réaction souhaités et augmente la polyvalence du procédé de préparation.

Selon des modes de réalisation préférés, l'étape d'utilisation d'un réacteur à débit continu comprend l'utilisation d'un réacteur dont le système oscillatoire est conçu pour générer un écoulement oscillatoire présentant une fréquence entre 0,1 Hz et 500 Hz, plus préférablement entre 1 et 50 Hz et encore plus préférablement entre 5 Hz et 25 Hz. Les fréquences d'oscillation respectives assurent un mouvement oscillatoire réel du mélange réactionnel qui forme la condition de base pour créer les turbulences nécessaires pour le mélange du mélange.

Dans des modes de réalisation préférés, l'étape d'utilisation d'un réacteur à débit continu peut en outre comprendre l'utilisation d'un réacteur dont le système oscillatoire est conçu pour générer un écoulement oscillatoire présentant un écoulement maximum dans la plage de 1 à 500 fois le débit moyen de la première caractéristique. Un système oscillatoire respectif permet un ajustement de l'écoulement oscillatoire aux détails de construction dudit au moins un canal d'écoulement et à la viscosité et à d'autres caractéristiques du mélange réactionnel traité dans ledit au moins un canal d'écoulement.

Dans d'autres modes de réalisation avantageux, le système d'entrée est également en communication fluidique avec un réacteur précédent et conçu pour transférer une combinaison de substances représentant un mélange réactionnel prétraité du réacteur précédent dans ledit au moins un canal d'écoulement et/ou le système de sortie est également en communication fluidique avec un réacteur subséquent et conçu pour transférer un produit de réaction présent au niveau de la deuxième extrémité dudit au moins un canal d'écoulement dans le réacteur subséquent. Le transfert des substances est effectué par le dispositif de commande conçu pour commander le système d'entrée et le système de sortie de la manière requise.

Il est noté que les caractéristiques du réacteur divulgué ci-dessus dans le contexte du procédé pour une préparation continue de peroxydes organiques sont qualifiées de manière analogue comme caractéristiques de l'appareil de réacteur à débit continu.

Un procédé et un appareil tels que décrits ci-dessus sont utilisés favorablement pour une préparation de peroxydes organiques, sous forme pure et/ou diluée, choisis parmi les classes de peroxydes suivantes - peroxydes de diacyle, peroxyesters, esters de peroxycarbonate, peroxydicarbonates, hydroperoxydes, peroxydes de dialkyle, peroxydes de cétone, peroxycétals, monoperoxydecétals, acides peroxycarboxyliques - et leurs mélanges :

- peroxydes de diacyle, tels que par exemple le peroxyde de décanoyle, le peroxyde de lauroyle, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde d'o-méthylbenzoyle, le peroxyde de 3,5,5-triméthylhexanoyle ;
- les peroxyesters, tels que par exemple le peroxynéodécanoate de 1,1-diméthyl-3-hydroxybutyle, le peroxynéodécanoate d' α -cumyle, le peroxynéohéptanoate d' α -cumyle, le peroxynéodécanoate de tert-amyle, le peroxynéodécanoate de tert-butyle, le peroxy-pivalate de tert-amyle, le peroxy-pivalate de tert-butyle, le 2,5-diméthyl-2,5-di(2-éthylhexanoylperoxy)hexane, le peroxy-2-éthylhexanoate de tert-amyle, le peroxy-2-éthylhexanoate de tert-butyle, le peroxyacétate de tert-amyle, le peroxyacétate de tert-butyle, le perbenzoate de tert-amyle, le perbenzoate de tert-butyle, le peroctoate de tert-butyle ;
- les esters de peroxycarbonate, tels que par exemple le monoperoxycarbonate d'OO-tert-amyl-O-(2-éthylhexyle), le monoperoxycarbonate d'OO-tert-butyl-O-isopropyle, le monoperoxycarbonate d'OO-tert-butyl-1-(2-éthylhexyle), le poly(peroxycarbonate de tert-butyle)polyéther ;

- les peroxydicarbonates, tels que par exemple le peroxydicarbonate de di(n-propyle), le peroxydicarbonate de di(sec-butyle), le peroxydicarbonate de di(2-éthylhexyle) ;
- les hydroperoxydes, tels que par exemple l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de tert-amyle, l'hydroperoxyde de tert-butyle ;
- les peroxydes de dialkyle, tels que par exemple le peroxyde de di-tert-amyle, le peroxyde de di-tert-butyle, le 2,5-diméthyl-2,5-di(tert-butylperoxy)-hexane, le 2,5-diméthyl-2,5-di(tert-butylperoxy)-hexyne ;
- les peroxydes de cétone, tels que par exemple le peroxyde de cyclohexanone, le peroxyde de méthyléthylcétone, le peroxyde de méthylisobutylcétone, le peroxyde d'acétylacétone ;
- les peroxycétales, tels que par exemple le 1,1-di(tert-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane, le 1,1-di(tert-butylperoxy)cyclohexane, le 1,1-di(tert-amylperoxy)cyclohexane, le 4,4-di(tert-butylperoxy)valérate de n-butyle, le 3,3-di(tert-amylperoxy)butyrate d'éthyle, le 3,3-di(tert-butylperoxy) butyrate d'éthyle ;
- les monoperoxykétals (peroxydes d'éther), tels que par exemple le 1-méthoxy-1-(tert-amylperoxy)cyclohexane ;
- les acides peroxycarboxyliques, tels que par exemple le peroxyde de l'acide succinique, l'acide perpropionique.

L'invention concerne également un réacteur à débit continu, comprenant au moins un canal d'écoulement conçu comme une zone de réaction ; un système d'entrée en communication fluïdique avec une première extrémité dudit au moins un canal d'écoulement et conçu pour introduire deux substances ou plus ou une combinaison de substances dans ledit au moins un canal d'écoulement ; un système de sortie en communication fluïdique avec une deuxième extrémité dudit au moins un canal d'écoulement, la deuxième extrémité étant

située en aval de la première extrémité et le système de sortie étant conçu pour extraire un produit de réaction présent au niveau de la deuxième extrémité ; un système oscillatoire conçu pour superposer un écoulement oscillatoire à l'écoulement de substances qui passe au travers dudit au moins un canal d'écoulement, l'écoulement oscillatoire étant effectué dans au moins une section dudit au moins un canal d'écoulement ; et un dispositif de commande conçu pour commander le système d'entrée afin d'introduire, selon une première caractéristique, au moins deux substances ou une combinaison de substances dans ledit au moins un canal d'écoulement, le système oscillatoire afin de superposer un écoulement oscillatoire à au moins une partie de l'écoulement de substances passant au travers dudit au moins un canal d'écoulement et le système de sortie afin d'extraire, de façon continue, le produit de réaction formé dans le canal d'écoulement des substances introduites de manière telle que le débit massique de sortie correspond à la somme des débits massiques d'entrée.

D'autres modes de réalisation sont détaillés ci-dessous :

- elle comprend en outre un système de régulation de la température, conçu pour réguler le profil de température le long de la longueur du canal d'écoulement et le dispositif de commande étant en outre conçu pour commander le système de régulation de la température pour réguler le profil de température le long dudit au moins un canal d'écoulement ;
- le système oscillatoire comprend un dispositif de génération d'un écoulement oscillatoire monté en communication fluïdique avec ledit au moins un canal d'écoulement en une première position et un accumulateur hydraulique monté en communication fluïdique avec ledit au moins un canal d'écoulement en une deuxième position, différente de la première position ;
- ledit au moins un canal d'écoulement comprend un premier canal d'écoulement et un deuxième canal d'écoulement, une première

extrémité du premier canal d'écoulement étant en communication fluïdique avec le système d'entrée et une deuxième extrémité du premier canal d'écoulement étant en communication fluïdique avec une première extrémité du deuxième canal d'écoulement, le réacteur comprenant en outre un système de recirculation conçu pour réintroduire une partie du mélange réactionnel sorti de la deuxième extrémité du premier canal d'écoulement dans le premier canal d'écoulement en amont de sa deuxième extrémité et le dispositif de commande étant en outre conçu pour commander le système de recirculation afin de réintroduire une partie du mélange réactionnel sorti de la deuxième extrémité du premier canal d'écoulement dans le premier canal d'écoulement en amont de sa deuxième extrémité ;

- le premier canal d'écoulement est formé par trois modules de canal d'écoulement reliés en série, le premier module de canal d'écoulement et le deuxième module de canal d'écoulement étant formés chacun par un réacteur "split-and-recombine" alors que le troisième module de canal d'écoulement est formé par un réacteur à canal en méandres, et le système d'entrée étant conçu pour introduire une première substance dans une première entrée du premier module de canal d'écoulement et pour introduire une deuxième substance dans une première entrée du deuxième module de canal d'écoulement, la sortie du premier module de canal d'écoulement étant en communication fluïdique avec une deuxième entrée du deuxième module de canal d'écoulement, la sortie du deuxième module de canal d'écoulement étant en communication fluïdique avec l'entrée du troisième module de canal d'écoulement et la sortie du troisième module de canal d'écoulement étant en communication fluïdique avec un système de recirculation conçu pour réintroduire une partie du mélange réactionnel sorti du troisième module de canal d'écoulement dans une deuxième entrée du premier module de canal d'écoulement ;

- le système de recirculation comprend le dispositif de génération d'un écoulement oscillatoire et l'accumulateur hydraulique étant en

communication fluïdique avec la deuxième extrémité du deuxième canal d'écoulement ;

- le système de régulation de la température comprend un premier système d'échange thermique et un deuxième système d'échange thermique, le premier système d'échange thermique étant conçu pour un échange thermique avec le premier canal d'écoulement et le deuxième système d'échange thermique étant conçu pour un échange thermique avec le deuxième canal d'écoulement, et le dispositif de commande étant en outre conçu pour réguler le profil de température le long du premier canal d'écoulement, séparément du profil de température le long du deuxième canal d'écoulement ;

- elle comprend en outre un système d'entrée supplémentaire conçu pour introduire une ou plusieurs substances dans ledit au moins un canal d'écoulement en aval de sa première extrémité, le dispositif de commande étant en outre conçu pour commander le système d'entrée supplémentaire afin d'introduire une ou plusieurs substances supplémentaires dans ledit au moins un canal d'écoulement en aval de sa première extrémité, conformément à une deuxième caractéristique, et pour commander le système de sortie afin de réaliser le fait que le débit massique de sortie inclut en outre également le débit massique d'entrée supplémentaire ;

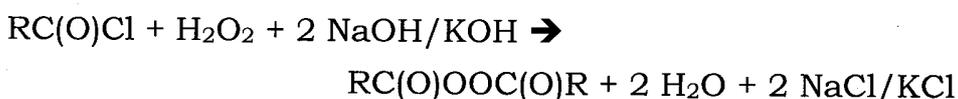
- le système oscillatoire est conçu pour générer un écoulement oscillatoire présentant une fréquence entre 0,1 Hz et 500 Hz, de préférence entre 1 et 50 Hz et plus préférablement entre 2 Hz et 25 Hz ;

- le système oscillatoire est conçu pour générer un écoulement oscillatoire présentant un écoulement maximum dans la plage représentant 1 à 500 fois le débit moyen de la première caractéristique.

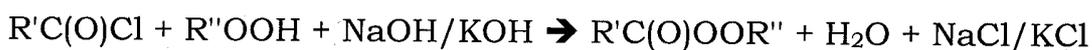
Les matériaux de départ pour la préparation d'un peroxyde organique à l'aide d'un procédé selon la présente invention sont connus par l'homme du métier.

Les schémas de réaction suivants illustrent la préparation de différentes classes de peroxydes et présentent les matériaux requis, en gros, (les diluants et/ou autres additifs éventuels/nécessaires ne sont pas montrés ; les chlorures d'acide pourraient également être des anhydrides d'acide) :

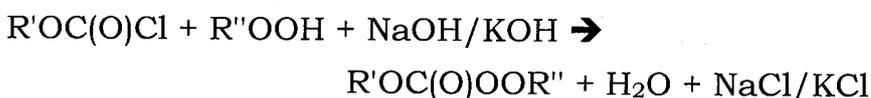
Peroxydes de diacycle : des chlorures d'acide et du peroxyde d'hydrogène forment des peroxydes de diacycle.



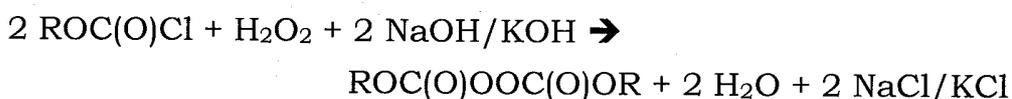
Peroxyesters: des chlorures d'acide et des hydroperoxydes organiques forment des peroxyesters.



Esters de peroxycarbonate : des chloroformiates et des hydroperoxydes organiques forment des peroxycarbonates.



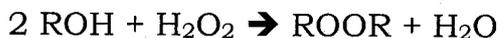
Peroxydicarbonates : des chloroformiates et du peroxyde d'hydrogène forment des peroxydicarbonates.



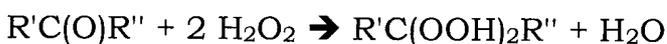
Hydroperoxydes : des alcools et du peroxyde d'hydrogène forment des hydroperoxydes (par exemple avec un acide tel que H_2SO_4 comme catalyseur).



Peroxydes de dialkyle : des alcools et du peroxyde d'hydrogène forment des hydroperoxydes (par exemple avec un acide tel que H_2SO_4 comme catalyseur).



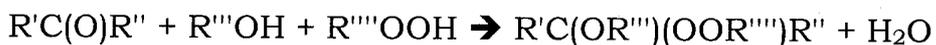
Peroxydes de cétone : des cétones et du peroxyde d'hydrogène forment des peroxydes de cétone (par exemple avec un acide tel que H_2SO_4 comme catalyseur).



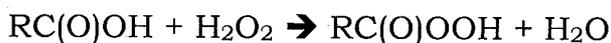
Peroxcétals : des cétones et des hydroperoxydes organiques forment des peroxcétals (par exemple avec un acide tel que H_2SO_4 comme catalyseur).



Monoperoxykétals (peroxydes d'éther) : des cétones, des alcools et des hydroperoxydes organiques forment des monoperoxykétals (par exemple avec un acide tel que H_2SO_4 comme catalyseur).



Acides peroxy-carboxyliques : de l'acide carboxylique et du peroxyde d'hydrogène forment des peracides.



D'autres caractéristiques de l'invention découleront de la description ci-après de modes de réalisation illustratifs, des revendications et des figures annexées. Il est noté que des formes de réalisation de la présente invention peuvent mettre en œuvre les caractéristiques décrites ci-dessous dans le contexte de modes de réalisation particuliers dans des combinaisons différentes de celles utilisées par les modes de réalisation illustratifs. La présente invention est par conséquent uniquement limitée par la portée des revendications

annexées et non pas par un quelconque des modes de réalisation illustratifs ci-dessous.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

Lors de l'explication de la présente invention de manière plus détaillée en ce qui concerne des modes de réalisation particuliers, il est fait référence aux figures jointes, dans lesquelles

La Figure 1 est une représentation schématique d'une première conception d'un appareil utilisant un réacteur agité à débit continu permettant une superposition d'un écoulement oscillatoire à un écoulement permanent d'un mélange réactionnel.

La Figure 2 est une représentation schématique d'une deuxième conception d'un appareil utilisant un réacteur agité à débit continu, où une zone de réaction à boucle est située en amont d'une autre zone de réaction conçue pour superposer un écoulement oscillatoire à un écoulement permanent d'un mélange réactionnel.

La Figure 3 est une représentation schématique d'une troisième conception d'un appareil, où une zone de réaction à boucle présentant trois modules de réacteur est située en amont d'une autre zone de réaction conçue pour superposer un écoulement oscillatoire à un écoulement permanent d'un mélange réactionnel et

La Figure 4 est un diagramme illustrant les étapes de base d'un procédé pour une préparation continue de peroxydes

organiques à l'aide d'un flux oscillatoire superposé à un flux permanent d'un mélange réactionnel.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

Dans les modes de réalisation illustratifs décrits ci-dessous, les éléments qui présentent une fonction et une structure semblables sont référencés, pour autant que possible, par des numéros de référence semblables. Par conséquent, pour comprendre les caractéristiques des éléments individuels d'un mode de réalisation spécifique, il y a également lieu de se référer à la description d'autres modes de réalisation et au résumé de la divulgation.

Le schéma de la figure 1 illustre un premier mode de réalisation 10 d'un appareil représentant un réacteur à débit continu. Les substances et/ou une combinaison de substances formant les matériaux de départ sont introduites dans une zone de réaction 1 via un système d'entrée 2. La ou les substances résultant d'un procédé ayant lieu dans la zone de réaction 1 sont sorties via un système de sortie 3. Le système d'entrée 2 et le système de sortie 3 sont conçus pour générer un écoulement permanent de substances entre eux. Le système d'entrée 2 est habituellement conçu pour introduire activement les matériaux de départ dans la zone de réaction 1, alors que le système de sortie 3 peut, dans certains modes de réalisation, être mis en œuvre comme un dispositif passif, tel que celui illustré dans la figure 1. D'autres modes de réalisation présentent également une mise en œuvre du système de sortie comme dispositif actif, qui extrait le produit de réaction activement de façon continue.

Comme déjà mentionné ci-dessus, l'expression "écoulement permanent" est destinée ici à caractériser un écoulement qui ne modifie pas sa direction générale d'écoulement et dont le comportement dans le temps, à l'exception des phases initiales et finales de la procédure de préparation, ne change sensiblement pas dans le temps, c'est-à-dire que le débit, soit est pratiquement constant,

soit suit un profil répétitif comme dans le cas d'écoulements pulsés, tels que ceux provenant de l'utilisation d'une pompe volumétrique.

Le réacteur à un débit continu 10 comprend en outre un système oscillatoire conçu pour superposer un écoulement oscillatoire à l'écoulement permanent réalisé par le système d'entrée en coopération, soit directe, soit indirecte avec le système de sortie. Bien que n'importe quel système oscillatoire, qui déplace le fluide vers l'arrière et vers l'avant sur une certaine longueur à l'intérieur de la zone de réacteur 1 soit utilisable, des modes de réalisation préférés du système oscillatoire comprennent un mécanisme de déplacement 4 en combinaison avec un réservoir d'expansion 5, tel qu'un accumulateur hydraulique ou analogue. Les sauts de pression créés par le mécanisme de déplacement 4, par exemple une pompe à membrane, une pompe à piston ou analogues, sont absorbés par le réservoir d'expansion 5, par exemple un accumulateur hydraulique ou analogue, et renvoyés du réservoir d'expansion dans le cycle d'aspiration du mécanisme de déplacement.

La zone de réaction comprend au moins un canal d'écoulement 1 réalisant une communication fluidique entre sa première extrémité en amont et sa deuxième extrémité en aval. Le système d'entrée 2 est en communication fluidique avec la première extrémité dudit au moins un canal d'écoulement. Le système de sortie 3 est en communication fluidique avec la deuxième extrémité dudit au moins un canal d'écoulement.

Ledit au moins un canal d'écoulement 1 peut être formé par un tube, dont la longueur est définie, en gros, par le produit du temps de réaction nécessaire pour la préparation d'un peroxyde organique donné et le débit moyen du mélange réactionnel correspondant à l'intérieur du tube. Le diamètre interne du tube détermine la capacité

du réacteur. Le diamètre interne dépend en outre des caractéristiques de l'écoulement oscillatoire, c'est-à-dire que le diamètre interne est choisi de manière telle que les conditions d'écoulement oscillatoire générées par le système oscillatoire permettent des turbulences à l'intérieur du tube qui réalisent le mélange souhaité des constituants du mélange réactionnel. En d'autres termes, le diamètre interne du tube et les caractéristiques de l'écoulement oscillatoire sont conçus pour obtenir un écoulement caractérisé par un nombre de Reynolds de 3000 ou plus. Pour un mélange minutieux de constituants, on préfère habituellement des écoulements caractérisés par un nombre de Reynolds de 4000 ou plus.

Pour obtenir un bon mélange des constituants à des débits comparativement plus bas, d'autres types de canaux d'écoulement peuvent également être utilisés tels que, par exemple, ceux décrits dans les demandes publiées de brevet international WO 2014/044624 A1 ou WO 2012/095176 A1, où la création de turbulences est améliorée par l'utilisation d'une voie d'écoulement présentant plusieurs changements de direction. Un changement de direction de voie force un écoulement fluide, dans le présent cas d'un mélange réactionnel pour la préparation d'un peroxyde organique habituellement un écoulement liquide, à changer de direction. Les changements de direction ou redirections d'écoulement respectifs introduisent des vortex, ce qui entraîne des turbulences qui mélangent les constituants du mélange réactionnel. Les sections transversales des voies peuvent présenter diverses formes, à condition qu'elles ne donnent pas lieu à la formation de zones mortes, où le débit local est trop bas pour soutenir la réaction. Des modes de réalisation préférés présentent des canaux d'écoulement présentant des formes transversales circulaires, annulaires, carrées ou rectangulaires. La forme transversale peut également varier le long de la voie d'écoulement. Le ou les canaux d'écoulement peuvent également être

réalisés par un ensemble formé de structures à plaques, comme par exemple montré dans le document WO 2007/125091 A1. Le ou les canaux d'écoulement peuvent également être formés en tant que creux dans une plaque, plusieurs plaques pouvant être prises en sandwich pour former une zone de réaction, les canaux d'écoulement individuels étant reliés en parallèle et/ou en série. Les plaques peuvent être des plaques d'échange thermique avec des canaux, permettant une circulation d'un fluide de transfert thermique, formés dans celles-ci, ou toute autre plaque peut être utilisée pour le fluide d'échange thermique alors que la ou les plaques restantes forment le ou les canaux d'écoulement pour la zone de réaction réelle.

Les dimensions transversales d'un canal d'écoulement influencent la dissipation thermique ou la capacité d'échange thermique de ce dernier. Le rapport de la surface limite d'un canal d'écoulement au volume enfermé par une surface limite du canal d'écoulement diminue avec la taille croissante de la dimension transversale plus petite du canal d'écoulement et entraîne une différence de température plus élevée entre un emplacement le plus à l'intérieur et un emplacement le plus à l'extérieur du canal d'écoulement. Le rendement espace-temps d'un canal d'écoulement présentant une caractéristique de dissipation thermique basse sera par conséquent bas. Pour des volumes de production plus élevés ou des productions à l'échelle industrielle, plusieurs canaux d'écoulement plus étroits peuvent par conséquent être agencés en parallèle. Étant donné que la perte de charge le long d'un canal d'écoulement augmente lorsque l'aire transversale d'un canal d'écoulement diminue, les canaux d'écoulement ne devraient pas être conçus avec des sections transversales trop petites ; dans le cas contraire, une perte de charge, qui sera trop difficile à gérer, pourrait en découler.

Les canaux d'écoulement transversaux peuvent être caractérisés par ce qu'on appelle leur diamètre hydraulique, qui est défini comme quatre fois le rapport de l'aire transversale du canal d'écoulement au périmètre mouillé de la section transversale. Les diamètres hydrauliques se situent de préférence dans la plage de 0,5 mm à 100 mm et plus préférentiellement de 2 à 50 mm. Le rapport entre les surfaces de canal d'écoulement et le volume interne du canal d'écoulement est de préférence de 20 m²/m³ ou plus.

Le profil de température le long de la zone de réaction est de préférence régulé à l'aide d'un fluide de transfert thermique en contact thermique avec les parois du réacteur entourant ledit au moins un canal d'écoulement 1. Le profil de température peut être ajusté pour obtenir des températures de réaction inférieures ainsi que supérieures à la SADT définie pour un peroxyde organique logé dans un récipient de taille habituelle, par exemple un récipient d'une capacité de 25 kg. Des températures de réaction supérieures à une SADT sont possibles en raison de la dissipation thermique efficace réalisée par les structures du canal d'écoulement qualifiées pour un réacteur à débit continu expliqué ci-dessus.

Le profil de température peut avantageusement être ajusté aux exigences locales du procédé de réaction par l'utilisation de plus d'une boucle 6 ou d'un circuit de fluide de transfert thermique le long dudit au moins un canal d'écoulement 1. Les boucles 6 de fluide de transfert thermique font partie d'un système de régulation de la température (non représenté davantage dans les figures) permettant de régler le profil de température souhaité à l'intérieur dudit au moins un canal d'écoulement. Le ou les fluides de transfert thermique peuvent être utilisés pour le refroidissement ainsi que pour le chauffage du mélange réactionnel, c'est-à-dire pour le transfert dans ou hors du mélange réactionnel.

Dans le mode de réalisation illustré dans la figure 1, les systèmes oscillatoires réalisent un écoulement oscillatoire le long de toute la longueur dudit au moins un canal d'écoulement 1. Dans d'autres modes de réalisation, le flux oscillatoire est réalisé uniquement le long d'une section du canal d'écoulement 1, de préférence une section en aval. Une conception respective peut être utilisée pour empêcher la formation de ce qu'on appelle des "points chauds" dans la partie en amont dudit au moins un canal d'écoulement, où la concentration en réactants est la plus élevée et où une dispersion fine des phases entraînerait une réaction trop rapide. Lors de l'utilisation d'un système basé sur un mécanisme de déplacement 4 coopérant avec un réservoir d'expansion ou une chambre d'expansion 5, le volume déplacé est de préférence choisi de manière telle que le mouvement associé de l'écoulement de substances dans la zone de réaction correspond à seulement une partie de la longueur dudit au moins un canal d'écoulement. Le système oscillatoire réalise de préférence un écoulement oscillatoire présentant une fréquence de 0,1 Hz ou plus mais ne dépassant pas 500 Hz, plus préférentiellement de 1 Hz ou plus mais pas supérieur à 50 Hz et encore plus préférentiellement de 2 Hz ou plus mais ne dépassant pas 25 Hz. La fréquence et le volume de déplacement sont en outre de préférence ajustés pour obtenir un écoulement oscillatoire dont le débit maximal est égal ou correspond à un multiple du débit moyen de l'écoulement permanent réalisé par l'introduction (et éventuellement l'extraction) de substances dans ledit au moins un canal d'écoulement. Dans des modes de réalisation préférés, le multiple peut être de jusqu'à environ cinq cents fois le débit moyen de l'écoulement permanent.

Le système d'entrée 2 présente de préférence plus d'une entrée pour introduire les matériaux de départ de manière bien dosée. Le système d'entrée peut être formé par des pompes volumétriques ou d'autres

types de systèmes de dosage. Au lieu de plusieurs pompes indépendantes, une pompe à têtes multiples peut être utilisée, où tous les mécanismes de pompe sont actionnés simultanément par un entraînement, par exemple un moteur à commande électronique. Les matériaux de départ qui peuvent être introduits à l'aide du système d'entrée 2 dépendent des classes de peroxyde produites comme montré ci-dessus. Il est noté que le nombre d'entrées dépend du procédé respectif réalisé dans le réacteur et peut par conséquent être différent de trois entrées comme illustré dans les figures 1 et 2.

Pour permettre l'addition de réactants, d'additifs ou de diluants, plus loin en aval, dans ledit au moins un canal d'écoulement ou même en aval de la zone de réacteur, l'appareil 10 ou 20 (cf. figure 2) peut en outre comprendre un système d'entrée supplémentaire 8 (uniquement montré dans la figure 2) pour ajouter une substance ou un mélange de substances respectif au niveau de la position souhaitée à l'écoulement de substances. Il est entendu que, bien que le système d'entrée supplémentaire 8 soit illustré pour n'avoir qu'une seule entrée, il peut également disposer de plus d'une entrée, qui peut se combiner pour introduire un mélange en un point donné du canal d'écoulement et/ou ne pas se combiner pour ajouter des substances ou des mélanges de substances en des point différents dudit au moins un canal d'écoulement. Ce dernier peut par exemple être utilisé pour distribuer l'addition d'un réactant donné le long de la voie de la zone de réaction.

Le système de sortie 3 peut être formé par un dispositif de prévention d'un écoulement en retour, tel qu'une double valve de retenue ou un autre type de dispositif de rétention de pression, ou un quelconque autre dispositif approprié, par exemple une pompe, si nécessaire en combinaison avec un amortisseur d'impulsions.

Les appareils 10 et 20 comprennent en outre chacun un dispositif de commande (non représenté dans les figures) pour commander leurs sous-systèmes, c'est-à-dire le système d'entrée afin d'introduire les matériaux de départ de manière souhaitée, le système oscillatoire afin de produire des turbulences dans la mesure souhaitée, le système de régulation de température afin d'ajuster les températures de réaction le long dudit au moins un canal d'écoulement au profil de température souhaitée et, le cas échéant, le système de sortie afin d'extraire le produit de réaction à un débit qui correspond à la somme des débits d'entrée des matériaux de départ et, le cas échéant, également de ceux des substances introduites en plus. En d'autres termes, la sortie extrait le produit de réaction à un débit correspondant aux débits d'entrée des substances.

La figure 2 illustre un deuxième mode de réalisation 20 d'un appareil représentant un réacteur à débit continu. Contrairement au premier mode de réalisation 10, ledit au moins un canal d'écoulement 1 est composé de deux canaux d'écoulement séparés 1a et 1b reliés en série. La conduite 9 reliant le premier canal d'écoulement 1a au deuxième canal d'écoulement 1b en aval est dérivée pour former une communication fluïdique entre les extrémités en aval et en amont du premier canal d'écoulement 1a. Cette liaison 7 sert à une recirculation d'une partie du mélange réactionnel sorti de l'extrémité en aval du premier canal d'écoulement 1a. Dans une conception, la recirculation est réalisée par une pompe disposée dans la conduite de recirculation 7, alors que le mécanisme de déplacement 4 du système oscillatoire est relié à une extrémité en amont du deuxième canal d'écoulement 1b ou plus loin en aval de cette extrémité.

Une autre conception, qui est représentée dans la figure 2 et caractérisée par une dépense réduite en capital, réalise la recirculation par le mécanisme de déplacement 4 du système oscillatoire disposé

dans la conduite de recirculation 7. Le réservoir d'expansion 5 du système oscillatoire est, comme dans les modes de réalisation selon la figure 1, disposé entre l'extrémité en aval du deuxième canal d'écoulement et le système de sortie 3, ou en connexion fluïdique avec le deuxième canal d'écoulement 1b quelque part entre ses extrémités en amont et en aval. Dans le cycle d'aspiration, le mécanisme de déplacement 4 aspire du matériau de la conduite reliant l'extrémité en aval du premier canal d'écoulement 1a à l'extrémité en amont du deuxième canal d'écoulement 1b. Dans le cycle d'évacuation, le mécanisme de déplacement 4 évacue le matériau dans le premier canal d'écoulement 1a via son extrémité en amont. Ceci entraîne à la fois une recirculation d'une partie du matériau qui s'écoule au travers du premier canal d'écoulement 1a et un écoulement oscillatoire superposé à l'écoulement de substances qui passe au travers du deuxième canal d'écoulement 1b.

La mise en œuvre dudit au moins un canal d'écoulement 1 sous forme de deux canaux d'écoulement 1a et 1b séparés reliés en série et le fait de mener le premier canal d'écoulement en recirculation forment deux sous-zones de réaction consécutives, servant à des buts différents. Dans la première sous-zone de réaction, où la concentration en réactants est la plus élevée, une partie du mélange réactionnel s'écoule dans une boucle permettant, puisque seul le cycle d'évacuation du mécanisme de déplacement est utilisé pour maintenir la recirculation, un bon macromélange des réactants, entraînant une distribution uniforme des réactants dans le mélange réactionnel mais avec des tailles de gouttelettes suffisamment grandes pour éviter des points chauds non souhaités et pour assurer des cinétiques de réaction inférieures et donc une génération inférieure de chaleur. En raison de la recirculation, le débit moyen à l'intérieur du premier canal d'écoulement 1a est supérieur au débit induit par le système d'entrée 2 qui distribue la chaleur générée au cours de la réaction de manière

plus régulière le long de la longueur de la première sous-zone de réaction, ce qui permet une meilleure régulation de la température à ce stade précoce de la réaction. Étant donné que les conditions de réaction dans la première sous-zone de réaction diffèrent de celles dans la deuxième sous-zone de réaction en aval, le premier canal d'écoulement est, comme montré dans la figure 2, de préférence équipé d'un système d'échange thermique 6a séparé qui peut être actionné indépendamment de l'autre système d'échange thermique 6b utilisé pour la deuxième sous-zone de réaction 1b.

Contrairement au premier canal d'écoulement 1a, les deux cycles du mécanisme de déplacement 4 agissent sur le deuxième canal d'écoulement 1b. En raison de la coopération avec l'accumulateur hydraulique 5, le mécanisme de déplacement 4 réalise un déplacement vers l'arrière et vers l'avant du mélange réactionnel dans le deuxième canal d'écoulement 1b, ce qui donne lieu à un micromélange entraînant des gouttelettes finement dispersées de petites tailles et augmentant les cinétiques de réaction. Conformément aux différentes cinétiques de réaction, le profil de température dans le deuxième canal d'écoulement est de préférence régulé par un système d'échange thermique 6b séparé, conçu pour un fonctionnement indépendant du système d'échange thermique 6a.

Comme dans les modes de réalisation selon la figure 1, les modes de réalisation selon la figure 2 comprennent également un dispositif de commande (non représenté) pour la commande des éléments individuels de l'appareil 20 afin de réaliser un procédé pour la préparation d'un peroxyde organique d'une classe telle que décrite ci-dessus.

La figure 3 montre une modification de l'appareil illustré dans la figure 2. Dans ce mode de réalisation, le canal d'écoulement 1a comprend

trois modules 1ai, 1aii et 1aiii de canal d'écoulement, les deux premiers modules 1ai et 1aii de canal d'écoulement étant chacun formés par un réacteur "split-and-recombine" dont les canaux de réaction sont agencés dans une structure de type arête de hareng similaire à celle divulguée dans le document WO 2014/044624 A1. Un réacteur présentant une structure de canal à méandres, similaire à celle divulguée dans la figure 6 du document WO 2012/095176 A1, forme le troisième module 1aiii de canal d'écoulement. Le système d'entrée est constitué de deux entrées, une première entrée 2a pour l'introduction d'un premier matériau de départ dans le premier module 1ai de canal d'écoulement, où il est mélangé avec la partie en recirculation de la sortie du troisième module 1aiii de canal d'écoulement, et une deuxième entrée 2b qui introduit un deuxième matériau de départ dans le deuxième module 1aii de canal d'écoulement, où il est mélangé avec la sortie du premier module 1ai de canal d'écoulement. La conception améliore en outre la régulation de la température à un étage précoce de la réaction. Il est entendu que les modes de réalisation selon la figure 3 comprennent également un dispositif de commande (non représenté) pour la commande des éléments individuels de l'appareil 20 afin de réaliser un procédé pour la préparation d'un peroxyde organique d'une classe telle que décrite ci-dessus. Le premier matériau de départ peut par exemple être une solution aqueuse d'hydroperoxyde de tert-butyle potassique (TBKP), alors que le deuxième matériau de départ peut être du chlorure de 2-éthylhexanoyle (EHC).

Les appareils illustrés dans les figures 1 à 3 peuvent être des réacteurs autonomes ou former chacun un sous-réacteur d'une conception de réacteur à étages multiples, plus complexe. Lorsqu'ils font partie d'un réacteur à étages multiples, le système d'entrée 2 fait habituellement partie d'un réacteur précédent situé en amont dudit au moins un canal d'écoulement 1 et/ou le système de sortie 3 fait habituellement partie

d'un réacteur consécutif situé en aval dudit au moins un canal d'écoulement 1. Dans des conceptions telles que celles-ci, seule une partie de la réaction totale est réalisée dans ledit au moins un canal d'écoulement.

Les étapes de base d'un procédé pour préparer un peroxyde organique sont illustrées dans le diagramme de la figure 4. Les flèches reliant les étapes individuelles de la procédure ne sont pas destinées à indiquer un quelconque ordre chronologique. La flèche illustre plutôt la direction de l'écoulement massique ou de l'écoulement de substances dans la procédure. Une fois que le procédé est établi, toutes les étapes de procédé sont réalisées simultanément. L'étape S1, c'est-à-dire l'introduction d'au moins deux substances ou d'une combinaison de substances dans ledit au moins un canal d'écoulement selon une première caractéristique, est réalisée par le dispositif de commande de l'appareil 10 ou 20 qui agit sur le système d'entrée. L'étape S2, c'est-à-dire la superposition d'un écoulement oscillatoire à au moins une partie de l'écoulement de substances qui passe au travers dudit au moins un canal d'écoulement, est réalisée par le dispositif de commande de l'appareil 10 ou 20 qui agit sur le système oscillatoire. L'étape S3, c'est-à-dire l'extraction, de façon continue, du produit de réaction formé dans ledit au moins un canal d'écoulement des substances introduites, est réalisée par le dispositif de commande de l'appareil 10 ou 20 qui agit sur le système de sortie. La plupart des réactions ont besoin de l'étape S4 qui est également réalisée par le dispositif de commande de l'appareil 10 ou 20, agissant cette fois sur le système de régulation de la température pour réguler le profil de température le long de la longueur dudit au moins un canal d'écoulement, les différentes sections du canal d'écoulement ou les différentes zones de sous-réaction pouvant être régulées indépendamment les unes des autres.

Le potentiel de la présente invention est illustré par l'exemple ci-dessous, utilisant un appareil présentant deux sous-zones de réaction selon les types de modes de réalisation caractérisés par la figure 3. L'appareil utilisé est un réacteur de type verre présentant un diamètre hydraulique de 1 mm. Le volume total de la première zone de réaction est d'environ 1,5 ml et représente la somme des volumes du premier module 1ai de canal d'écoulement (0,2 ml), du deuxième module 1aai de canal d'écoulement (de nouveau 0,2 ml) et du troisième module 1aiii de canal d'écoulement (1,1 ml), celui de la deuxième zone de réaction est de 1,1 ml ; les écoulements de recirculation et d'oscillation sont tous les deux réalisés par une pompe à piston disposée dans la boucle de recirculation comme indiqué dans la figure 3 ci-dessous. La pompe est actionnée à une vitesse de 1000 t/min et donc la fréquence de l'écoulement d'oscillation est d'environ 17 Hz. Le rapport du débit oscillatoire maximum au débit permanent est d'environ 14.

Les matériaux de départ utilisés sont une solution aqueuse d'hydroperoxyde de tert-butyle potassique (TBKP) et du chlorure de 2-éthylhexanoyle (EHC). Le TBKP est introduit à l'aide d'une pompe à seringue à un écoulement permanent de 7,93 mmoles/min au niveau de l'extrémité supérieure de la première sous-zone de réacteur. L'EHC est introduit à l'aide d'une pompe à seringue à un écoulement permanent de 6,15 mmoles/min entre les deux réacteurs split-and-recombine de la première sous-zone de réacteur. Pour la régulation de la température, le système de réacteur est introduit dans un bain. La température de réaction est réglée à 47°C et le temps de séjour général est d'environ 1 minute. Le produit de réaction, le peroxy-2-éthylhexanoate de tert-butyle (TBPEH), est séparé après être sorti de la deuxième sous-zone de réaction à un écoulement permanent de 5,86 mmoles/min. Ceci représente un rendement de plus de 95% sur base du TBKP et est comparable aux rendements obtenus dans les documents DD 128663 (environ 90%) et WO 2008/006666 A1 (98,5%).

A un volume de réaction total de 3,7 ml ($2 * 0,2 \text{ ml} + 2 * 1,1 \text{ ml} + 1,1 \text{ ml}$ pour les tuyaux), le rendement espace-temps calculé est de 20 kg/l·h. Ceci représente huit fois le rendement espace-temps obtenu avec un réacteur selon le document WO 2008/006666 A1 (2,5 kg/l·h) et environ cinq fois le rendement espace-temps obtenu avec un réacteur selon le document DD 128663 (3,6 kg/l·h). La conversion de l'EHC est de 100% et la sélectivité pour le TBPEH est supérieure à 95%. Par rapport aux résultats divulgués par Fritzsche et Knorr dans les publications citées ci-dessus, on obtient une meilleure sélectivité, une meilleure conversion et un meilleur rendement.

Alors que la description ci-dessus explique la présente divulgation par référence à un certain nombre de modes de réalisation illustratifs, il est évident que de nombreuses alternatives, modifications et variations seront évidentes pour les hommes du métier. Conformément, les modes de réalisation illustratifs de la divulgation présentés ici servent à illustrer la divulgation et ne sont pas destinés à la limiter de quelque manière que ce soit. Différentes modifications peuvent être réalisées par rapport aux modes de réalisation décrits sans s'écarter de l'esprit et de la portée de la présente divulgation, telle que définie dans les revendications ci-dessous.

Revendications

1. Procédé pour une préparation continue de peroxydes organiques,
5 comprenant les étapes consistant à :
- utiliser un réacteur à débit continu (10, 20) présentant :
- au moins un canal d'écoulement (1, 1a, 1b) conçu comme zone
de réaction ;
- un système d'entrée (2) en communication fluïdique avec une
10 première extrémité dudit au moins un canal d'écoulement (1,
1a, 1b) et conçu pour introduire deux substances ou plus ou
une combinaison de substances dans ledit au moins un canal
d'écoulement ;
- un système de sortie (3) en communication fluïdique avec une
15 deuxième extrémité dudit au moins un canal d'écoulement (1,
1a, 1b), la deuxième extrémité étant située en aval de la
première extrémité et le système de sortie étant conçu pour
extraire des produits de réaction présents au niveau de la
deuxième extrémité ; et
- 20 un système oscillatoire (4, 5) conçu pour superposer un
écoulement oscillatoire à l'écoulement de substances qui passe
au travers dudit au moins un canal d'écoulement (1, 1a, 1b),
l'oscillation étant réalisée dans au moins une section dudit au
moins un canal d'écoulement ;
- 25 (S1) introduire, selon une première caractéristique, au moins deux
substances ou une combinaison de substances dans ledit au
moins un canal d'écoulement (1, 1a, 1b) à l'aide du système
d'entrée (2),
- (S2) superposer, à l'aide du système oscillatoire (4, 5), un
30 écoulement oscillatoire à au moins une partie de l'écoulement de
substances qui passe au travers dudit au moins un canal

d'écoulement (1, 1a, 1b) pour créer des turbulences dans l'écoulement de substances,

(S3) extraire, de façon continue et à l'aide du système de sortie (3), les produits de réaction formés dans ledit au moins un canal d'écoulement (1, 1a, 1b) des substances introduites, le débit massique de sortie correspondant à la somme des débits massiques d'entrée.

2. Procédé selon la revendication 1, l'étape d'utilisation d'un réacteur à débit continu (10) comprenant l'utilisation d'un réacteur présentant en outre un système de régulation de la température (6, 6a, 6b) conçu pour réguler le profil de température le long de la longueur dudit au moins un canal d'écoulement (1, 1a, 1b) et le procédé comprenant en outre l'étape (S4) de régulation du profil de température le long dudit au moins un canal d'écoulement (1, 1a, 1b) à l'aide du système de régulation de la température (6, 6a, 6b).
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, l'introduction desdites au moins deux substances selon la première caractéristique comprenant l'introduction d'au moins une des deux substances d'une manière constante ou pulsée.
4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, l'étape de superposition d'un écoulement oscillatoire à au moins une partie de l'écoulement de substances qui passe au travers dudit au moins un canal d'écoulement (1) comprenant l'utilisation d'un système oscillatoire présentant un dispositif de génération (4) d'un écoulement oscillatoire en communication fluïdique avec ledit au moins un canal d'écoulement en une première position et un accumulateur hydraulique (5) en communication fluïdique avec ledit au moins

un canal d'écoulement en une deuxième position, différente de la première position.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, l'étape d'utilisation d'un réacteur à débit continu comprenant l'utilisation d'un réacteur (20) dont au moins un canal d'écoulement (1) comprend un premier canal d'écoulement (1a) et un deuxième canal d'écoulement (1b), une première extrémité du premier canal d'écoulement étant en communication fluïdique avec le système d'entrée (2) et une deuxième extrémité du premier canal d'écoulement étant en communication fluïdique avec une première extrémité du deuxième canal d'écoulement (1b), le réacteur comprenant en outre un système de recirculation (9, 7, 4) conçu pour réintroduire une partie du mélange réactionnel sorti de la deuxième extrémité du premier canal d'écoulement (1a) dans le premier canal d'écoulement en amont de sa deuxième extrémité, et le procédé comprenant l'étape consistant à réintroduire une partie du mélange réactionnel sorti de la deuxième extrémité du premier canal d'écoulement dans le premier canal d'écoulement en amont de sa deuxième extrémité à l'aide du système de recirculation.
6. Procédé selon la revendication 5, l'étape d'utilisation d'un réacteur à débit continu comprenant l'utilisation du premier canal d'écoulement (1a) formé par trois modules de canal d'écoulement reliés en série, le premier module (1ai) de canal d'écoulement et le deuxième module (1aïi) de canal d'écoulement étant formés chacun par un réacteur "split-and-recombine" alors que le troisième module (1aïïï) de canal d'écoulement est formé par un réacteur à canal en méandres, et le système d'entrée (2a, 2b) étant conçu pour introduire une première substance dans une première entrée du premier module (1ai) de canal d'écoulement et pour

- introduire une deuxième substance dans une première entrée du deuxième module (1aii) de canal d'écoulement, la sortie du premier module (1ai) de canal d'écoulement étant en communication fluïdique avec une deuxième entrée du deuxième module (1aii) de canal d'écoulement, la sortie du deuxième module (1aii) de canal d'écoulement étant en communication fluïdique avec l'entrée du troisième module (1aiii) de canal d'écoulement et la sortie du troisième module (1aiii) de canal d'écoulement étant en communication fluïdique avec un système de recirculation conçu pour réintroduire une partie du mélange réactionnel sorti du troisième module (1aiii) de canal d'écoulement dans une deuxième entrée du premier module (1ai) de canal d'écoulement.
- 5
- 10
7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, lorsqu'elle dépend de la revendication 4, le système de recirculation (9, 7, 4) comprenant le dispositif de génération (4) d'un écoulement oscillatoire et l'accumulateur hydraulique (5) étant en communication fluïdique avec la deuxième extrémité du deuxième canal d'écoulement.
- 15
- 20
8. Procédé selon la revendication 5, 6 ou 7, lorsqu'elle dépend de la revendication 2, l'étape de régulation du profil de température le long dudit au moins un canal d'écoulement à l'aide du système de régulation de la température comprenant l'utilisation d'un système de régulation (6) de la température présentant un premier système d'échange thermique (6a) et un deuxième système d'échange thermique (6b), le premier système d'échange thermique étant conçu pour un échange thermique avec le premier canal d'écoulement (1a) et le deuxième système d'échange thermique étant conçu pour un échange thermique avec le deuxième canal d'écoulement (1b), pour réguler le profil de température le long du premier canal d'écoulement, séparément du profil de température le long du deuxième canal d'écoulement.
- 25
- 30

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, l'étape d'utilisation d'un réacteur à débit continu comprenant l'utilisation d'un réacteur comprenant en outre un système d'entrée supplémentaire (8) conçu pour introduire une ou plusieurs substances dans ledit au moins un canal d'écoulement (1) en aval de sa première extrémité, le procédé comprenant en outre l'étape d'introduction d'une ou de plusieurs substances supplémentaires dans ledit au moins un canal d'écoulement en aval de sa première extrémité, conformément à une deuxième caractéristique, et le débit massique de sortie réalisé par le système de sortie incluant en outre également le débit massique d'entrée supplémentaire.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, l'étape d'utilisation d'un réacteur à débit continu comprenant l'utilisation d'un réacteur dont le système oscillatoire est conçu pour générer un écoulement oscillatoire présentant une fréquence entre 0,1 Hz et 500 Hz, plus préférablement entre 1 et 50 Hz et encore plus préférablement entre 5 Hz et 25 Hz.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, l'étape d'utilisation d'un réacteur à débit continu comprenant l'utilisation d'un réacteur dont le système oscillatoire est conçu pour générer un écoulement oscillatoire présentant un écoulement maximum dans la plage de 1 à 500 fois le débit moyen de la première caractéristique.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, le système d'entrée étant en outre en communication fluïdique avec un réacteur précédent et conçu pour transférer une combinaison de substances représentant un mélange réactionnel prétraité du

réacteur précédent dans ledit au moins un canal d'écoulement, et/ou le système de sortie étant en outre en communication fluïdique avec un réacteur consécutif et conçu pour transférer un produit de réaction présent au niveau de la deuxième extrémité dans le réacteur consécutif.

5

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, les peroxydes organiques préparés étant choisis parmi l'une des classes de peroxydes suivantes : peroxydes de diacycle, peroxyesters, esters de peroxycarbonate, peroxydicarbonates, hydroperoxydes, peroxydes de dialkyle, peroxydes de cétone, peroxyacétals, monoperoxyacétals, acides peroxycarboxyliques et leurs mélanges.

10

14. Réacteur à débit continu, comprenant :

15

au moins un canal d'écoulement (1, 1a, 1b) conçu comme zone de réaction ;

un système d'entrée (2) en communication fluïdique avec une première extrémité dudit au moins un canal d'écoulement et conçu pour introduire deux substances ou plus ou une combinaison de substances dans ledit au moins un canal d'écoulement ;

20

un système de sortie (3) en communication fluïdique avec une deuxième extrémité dudit au moins un canal d'écoulement, la deuxième extrémité étant située en aval de la première extrémité et le système de sortie étant conçu pour extraire un produit de réaction présent au niveau de la deuxième extrémité ;

25

un système oscillatoire (4, 5) conçu pour superposer un écoulement oscillatoire à l'écoulement de substances qui passe au travers dudit au moins un canal d'écoulement, l'oscillation étant réalisée dans au moins une section dudit au moins un canal d'écoulement ; et

30

un dispositif de commande conçu pour commander

le système d'entrée afin d'introduire, selon une première caractéristique, au moins deux substances ou une combinaison de substances dans ledit au moins un canal d'écoulement,

le système oscillatoire afin de superposer un écoulement oscillatoire à au moins une partie de l'écoulement de substances qui passe au travers dudit au moins un canal d'écoulement, et

le système de sortie afin d'extraire, de façon continue, le produit de réaction formé dans le canal d'écoulement des substances introduites de manière telle que le débit massique de sortie correspond à la somme des débits massiques d'entrée.

15
15. Réacteur à débit continu selon la revendication 14, comprenant en outre un système de régulation (6, 6a, 6b) de la température, conçu pour réguler le profil de température le long de la longueur du canal d'écoulement et le dispositif de commande étant en outre
20 conçu pour commander le système de régulation de la température pour réguler le profil de température le long dudit au moins un canal d'écoulement.

25
16. Réacteur à débit continu selon la revendication 14 ou 15, le système oscillatoire comprenant un dispositif de génération (4) d'un écoulement oscillatoire monté en communication fluïdique avec ledit au moins un canal d'écoulement en une première position et un accumulateur hydraulique (5) monté en communication fluïdique avec ledit au moins un canal
30 d'écoulement en une deuxième position, différente de la première position.

17. Réacteur à débit continu selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, ledit au moins un canal d'écoulement (1) comprenant un premier canal d'écoulement (1a) et un deuxième canal d'écoulement (1b), une première extrémité du premier canal d'écoulement étant en communication fluïdique avec le système d'entrée et une deuxième extrémité du premier canal d'écoulement étant en communication fluïdique avec une première extrémité du deuxième canal d'écoulement, le réacteur comprenant en outre un système de recirculation (9, 7, 4) conçu pour réintroduire une partie du mélange réactionnel sorti de la deuxième extrémité du premier canal d'écoulement dans le premier canal d'écoulement en amont de sa deuxième extrémité, et le dispositif de commande étant en outre conçu pour commander le système de recirculation afin de réintroduire une partie du mélange réactionnel sorti de la deuxième extrémité du premier canal d'écoulement dans le premier canal d'écoulement en amont de sa deuxième extrémité.
18. Réacteur à débit continu selon la revendication 17, le premier canal d'écoulement (1a) étant formé par trois modules de canal d'écoulement reliés en série, le premier module (1ai) de canal d'écoulement et le deuxième module (1aii) de canal d'écoulement étant formés chacun par un réacteur "split-and-recombine" alors que le troisième module (1aiii) de canal d'écoulement est formé par un réacteur à canal en méandres, et le système d'entrée (2a, 2b) étant conçu pour introduire une première substance dans une première entrée du premier module (1ai) de canal d'écoulement et pour introduire une deuxième substance dans une première entrée du deuxième module (1aii) de canal d'écoulement, la sortie du premier module (1ai) de canal d'écoulement étant en communication fluïdique avec une deuxième entrée du deuxième module (1aii) de canal d'écoulement, la sortie du deuxième module (1aii) de canal d'écoulement étant en communication fluïdique

- avec l'entrée du troisième module (1aiii) de canal d'écoulement et la sortie du troisième module (1aiii) de canal d'écoulement étant en communication fluïdique avec un système de recirculation conçu pour réintroduire une partie du mélange réactionnel sorti
- 5 du troisième module (1aiii) de canal d'écoulement dans une deuxième entrée du premier module (1ai) de canal d'écoulement.
19. Réacteur à débit continu selon la revendication 17 ou 18, lorsqu'elle dépend de la revendication 16, le système de
- 10 recirculation comprenant le dispositif de génération (4) d'un écoulement oscillatoire et l'accumulateur hydraulique (5) étant en communication fluïdique avec la deuxième extrémité du deuxième canal d'écoulement.
- 15 20. Réacteur à débit continu selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, lorsqu'elle dépend de la revendication 15, le système de régulation (6) de la température comprenant un premier système d'échange thermique (6a) et un deuxième
- 20 système d'échange thermique (6b), le premier système d'échange thermique étant conçu pour un échange thermique avec le premier canal d'écoulement et le deuxième système d'échange thermique étant conçu pour un échange thermique avec le deuxième canal d'écoulement, et le dispositif de commande étant en outre conçu pour réguler le profil de température le long du premier canal
- 25 d'écoulement, séparément du profil de température le long du deuxième canal d'écoulement.
21. Réacteur à débit continu selon l'une quelconque des revendications 14 à 20, comprenant en outre au moins un système
- 30 d'entrée supplémentaire (8) conçu pour introduire une ou plusieurs substances dans ledit au moins un canal d'écoulement en aval de sa première extrémité, le dispositif de commande étant

en outre conçu pour commander le système d'entrée supplémentaire afin d'introduire une ou plusieurs substances supplémentaires dans ledit au moins un canal d'écoulement en aval de sa première extrémité, conformément à une deuxième caractéristique, et pour commander le système de sortie afin de réaliser le fait que le débit massique de sortie inclut en outre également le débit massique d'entrée supplémentaire.

5

22. Réacteur à débit continu selon l'une quelconque des revendications 14 à 21, le système oscillatoire étant conçu pour générer un écoulement oscillatoire présentant une fréquence entre 0,1 Hz et 500 Hz, plus préférablement entre 1 et 50 Hz et encore plus préférablement entre 2 Hz et 25 Hz.

10

23. Réacteur à débit continu selon l'une quelconque des revendications 14 à 22, le système oscillatoire étant conçu pour générer un écoulement oscillatoire présentant un écoulement maximum dans la plage de 1 à 500 fois le débit moyen de la première caractéristique.

20

Figure 1

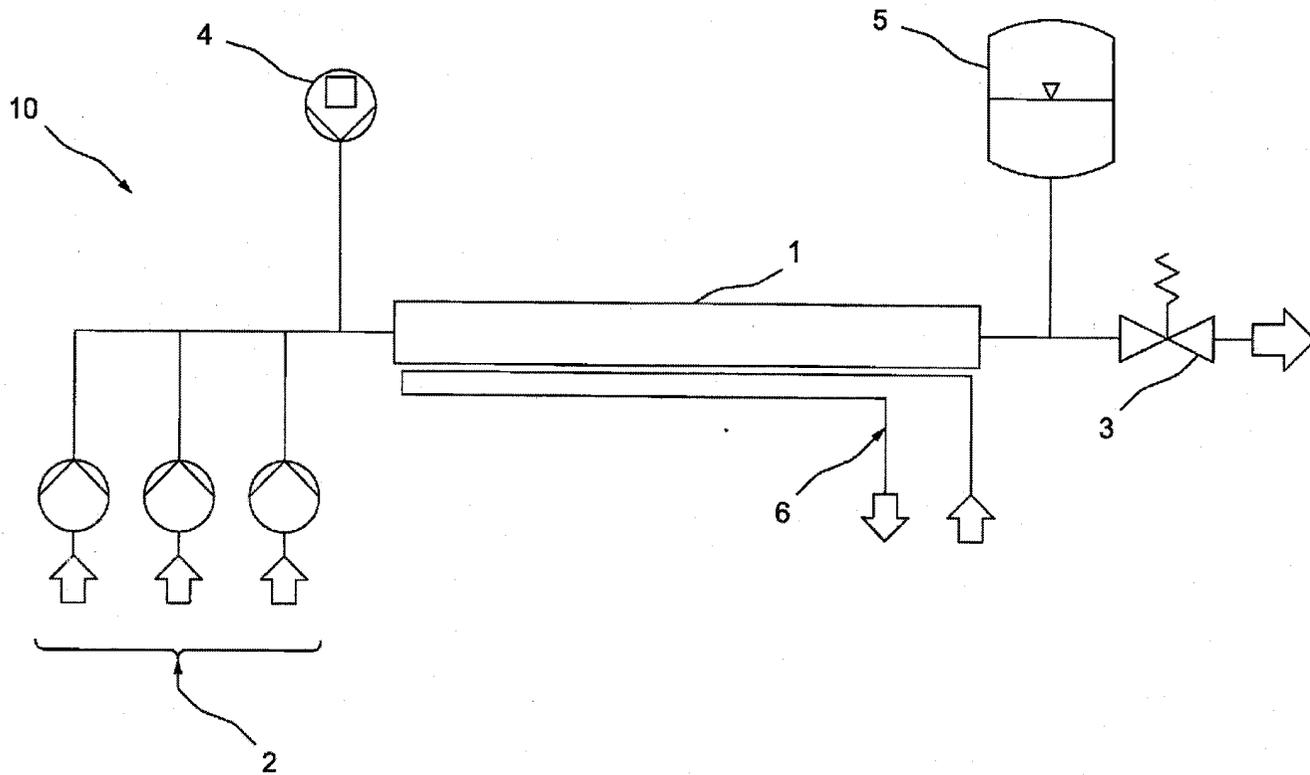


Figure 2

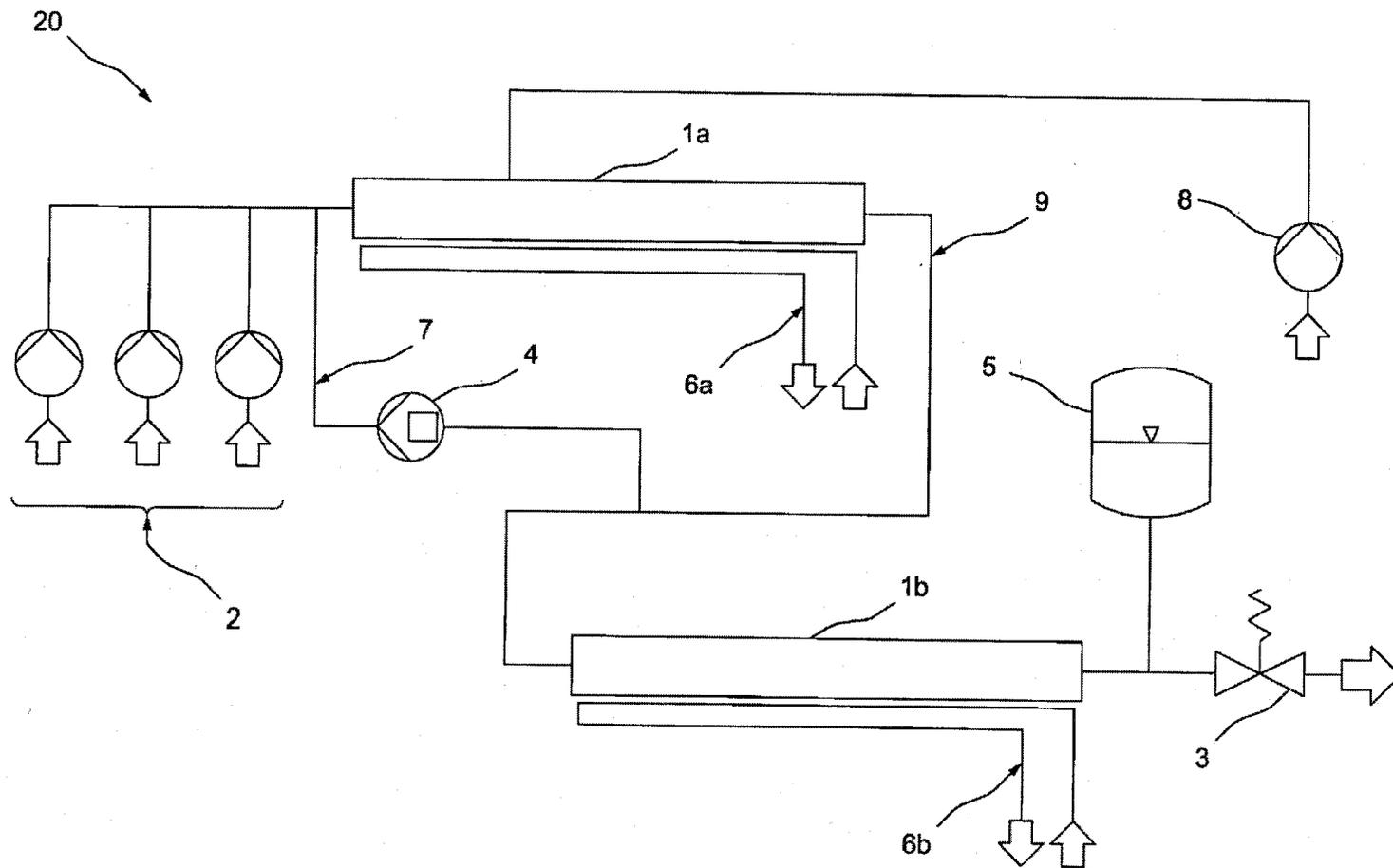


Figure 3

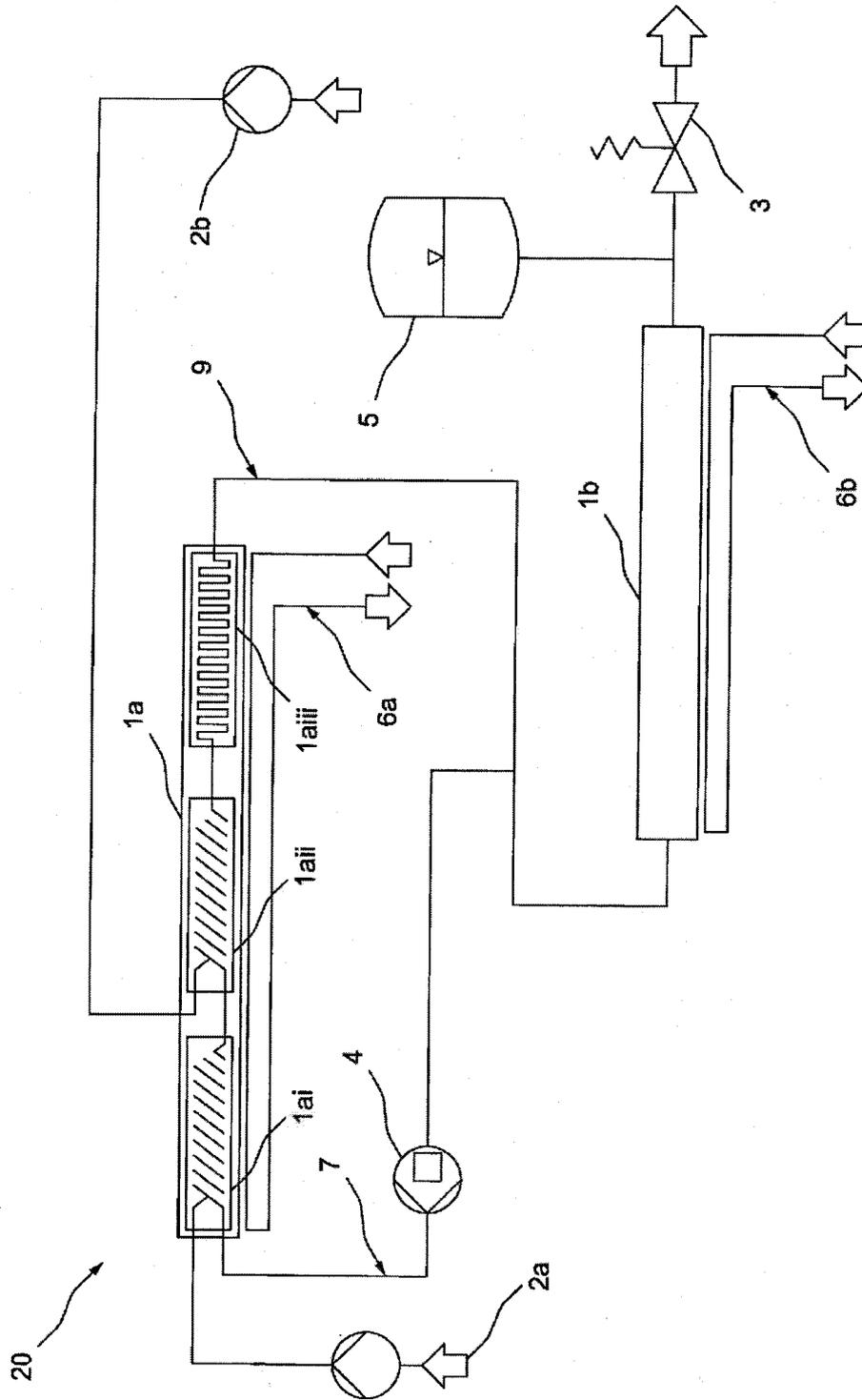
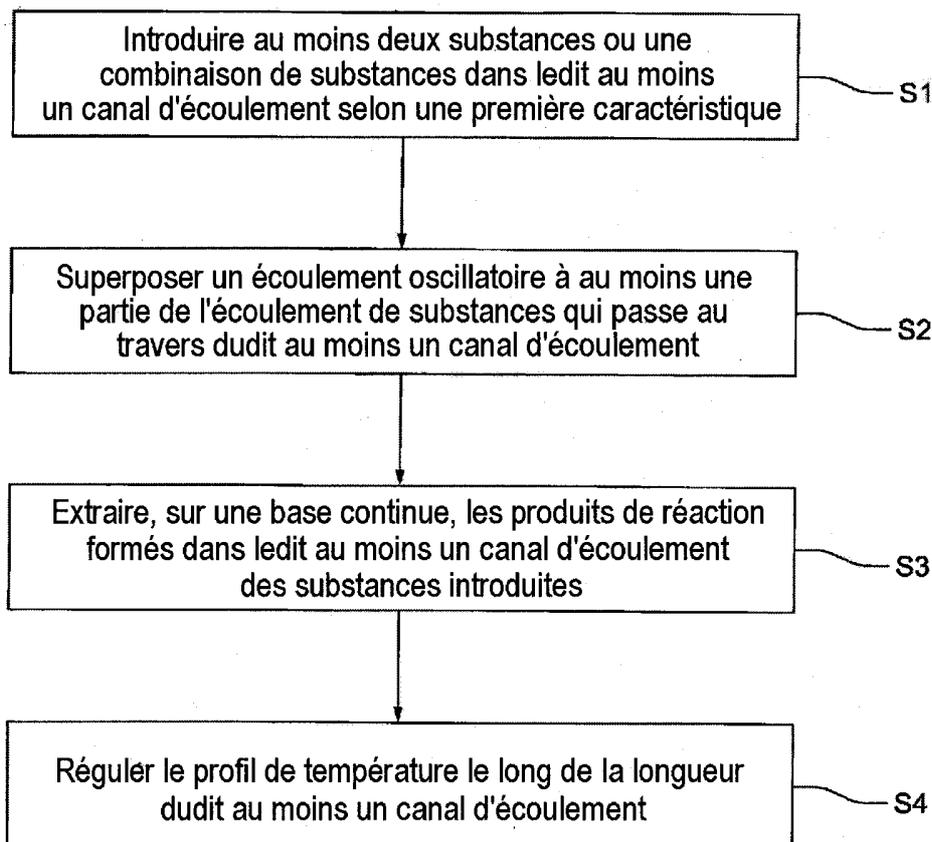


Figure 4



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 817269
FR 1560186

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, des parties pertinentes		
X,D A	WO 2012/095176 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]; REINTJENS RAFAEL WILHELMUS ELISABETH GHISLAIN []) 19 juillet 2012 (2012-07-19) * abrégé * * page 11, ligne 33 - page 12, ligne 11; revendication 1; figure 5 *	14-23 1-13	C07C407/00 C07C409/00 B01J19/24 B01F11/00
X A	US 4 444 961 A (TIMM EDWARD E [US]) 24 avril 1984 (1984-04-24) * abrégé * * colonne 4, ligne 18 - ligne 63; figures 1, 2 * * revendication 1 *	14-23 1-13	
A,D	WO 2014/044624 A1 (EHRFELD MIKROTECHNIK BTS GMBH [DE]) 27 mars 2014 (2014-03-27) * abrégé; revendication 1; figure 1 *	1-23	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B01J C07C
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		13 juin 2016	Thomasson, Philippe
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1560186 FA 817269**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 13-06-2016

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2012095176 A1	19-07-2012	CN 103328092 A	25-09-2013
		EP 2663396 A1	20-11-2013
		US 2014081038 A1	20-03-2014
		WO 2012095176 A1	19-07-2012

US 4444961 A	24-04-1984	AU 564357 B2	13-08-1987
		AU 7656981 A	06-05-1982
		BR 8107167 A	20-07-1982
		CA 1166413 A	01-05-1984
		DE 3173150 D1	16-01-1986
		EP 0051210 A2	12-05-1982
		ES 8303480 A1	01-05-1983
		HK 27186 A	25-04-1986
		JP 2715029 B2	16-02-1998
		JP H0128761 B2	05-06-1989
		JP H0762045 B2	05-07-1995
		JP H05194610 A	03-08-1993
		JP H05194611 A	03-08-1993
		JP S57102905 A	26-06-1982
		MX 159468 A	14-06-1989
		US 4444961 A	24-04-1984
		YU 257881 A	31-12-1983
ZA 8107188 A	25-05-1983		

WO 2014044624 A1	27-03-2014	DE 102012216945 A1	28-05-2014
		EP 2897724 A1	29-07-2015
		WO 2014044624 A1	27-03-2014
