

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 04557

(54) Appareil pour effectuer des réactions de condensation en phase liquide et procédé utilisant cet appareil pour la préparation de borate de triméthyle.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). B 01 J 19/24; C 07 F 5/04.

(22) Date de dépôt 17 mars 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Italie, 18 mars 1981, n° 20398 A/81.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 38 du 24-9-1982.

(71) Déposant : Société dite : ANIC SPA, résidant en Italie.

(72) Invention de : Paolo Bortolini et Gerardo Carrillo.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Bureau D. A. Casalonga, office Josse & Petit,
8, av. Percier, 75008 Paris.

Appareil pour effectuer des réactions de condensation en phase liquide et procédé utilisant cet appareil pour la préparation de borate de triméthyle.

5 La présente invention concerne un appareil pour effectuer des réactions de condensation en phase liquide à la pression pratiquement atmosphérique et à une température supérieure à la température ordinaire, avec séparation directe du produit de réaction (soit seul, soit en mélange facilement
10 séparable avec un solvant), du solvant et de l'eau de condensation, tous à l'état pratiquement pur, cet appareil étant constitué par une simple colonne à plateaux dans laquelle la réaction effective, la distillation des produits de synthèse et la séparation et l'évacuation de l'eau de condensation ont lieu.
15

 Ladite colonne peut être considérée idéalement comme divisée en trois zones, parmi lesquelles, la zone centrale fonctionne comme zone de réaction et d'enrichissement des produits de réaction, la zone supérieure fonctionne comme zone
20 de distillation et de séparation pour les produits de réaction et pour les mélanges enrichis en produit de réaction, et la zone inférieure fonctionne comme zone de condensation et de séparation pour l'eau de la réaction.

 Pour réaliser ces fonctions, la colonne est conçue
25 d'une façon appropriée et munie de systèmes de réchauffage appropriés placés dans la zone qui convient le mieux.

 Plus spécifiquement, les plateaux sont espacés dans la zone centrale et dans la zone inférieure de la colonne, de façon à favoriser le contact entre les réactifs et à favoriser
30 ainsi la réaction elle-même, avec comme conséquence un enrichissement en produit de réaction (ou un enrichissement de la solution du produit de réaction). Dans la zone inférieure, il est également prévu un système de réchauffage à tubes verticaux qui, en provoquant l'évaporation d'une partie de l'eau
35 de condensation, fournit la chaleur de réaction et facilite également la montée des réactifs dans la zone réactionnelle et leur concentration.

Au contraire, dans la zone supérieure qui est matériellement séparée de la zone sous-jacente au moyen d'une cloison en tôle, perforée le long de ses bords, les plateaux sont davantage espacés afin de permettre simplement l'évaporation
5 tranquille du mélange réactionnel plus volatil et l'extraction et le recyclage de quelques constituants ou solvants ayant des points d'ébullition plus élevés, mais qui sont plus volatils que l'eau de condensation et que les liquides formés.

Un appareil de ce type est particulièrement approprié
10 pour effectuer les réactions de condensation dans lesquelles la constante d'équilibre n'est pas favorable à la condensation souhaitée, et, par conséquent, il faut enlever continuellement du système les produits de condensation formés (éventuellement en opérant avec un des réactifs en excès), et dans lequel,
15 en particulier, le produit de réaction (ou un azéotrope de celui-ci avec un solvant ou avec le réactif en excès) a un point d'ébullition inférieur à celui de l'eau.

Sous ce rapport, dans l'appareil de la présente invention, la solution des réactifs est alimentée en un point
20 suffisamment élevé de la colonne de réaction. Au fur et à mesure que le mélange réactionnel descend de plateau en plateau, l'eau se sépare.

La phase liquide qui descend dans la colonne passe dans la zone chauffée pour engendrer la vapeur provenant aussi
25 bien du réactif liquide (ou du solvant) que du produit de réaction, ces vapeurs montant ensemble vers la partie supérieure de la colonne pour s'enrichir peu à peu en produit de réaction, favorisant ainsi la réaction.

Au fur et à mesure que le processus se déroule, selon
30 un schéma qui sera discuté en détail plus loin, en se référant particulièrement à la figure 1 (description de l'appareil) et à l'exemple de la préparation du borate de triméthyle dans le système illustré sur la figure 2 (schéma d'une installation pour cette préparation) qui utilise l'appareil de la figure 1,
35 on enlève continuellement et simultanément par le bas de la colonne, une quantité d'eau correspondant à celle qui se forme dans la réaction de condensation.

Comme déjà mentionné, l'appareil de la présente

invention est particulièrement approprié pour la préparation du borate de triméthyle à partir de l'acide borique et du méthanol dans une solution de méthanol, pour obtenir continuellement en tête de la colonne un azéotrope 30/70 de méthanol/borate de triméthyle (séparable par des procédés connus en ses constituants), et pour extraire continuellement l'eau de condensation au bas de la colonne.

Le méthanol en excès est éliminé immédiatement avant la zone supérieure de la colonne et est recyclé vers l'unité de dissolution de l'acide borique à alimenter à la colonne de réaction.

Les réactions de condensation du type général décrites jusqu'à présent, et, en particulier, celles pour la préparation du borate de triméthyle, à laquelle la demanderesse attache beaucoup d'intérêt, ont été effectuées jusqu'ici en deux stades successifs, plus précisément dans deux réacteurs séparés, dont le premier est conçu pour la réaction effective avec la séparation, en tête du produit de réaction (l'azéotrope borate de triméthyle/méthanol dans le cas spécifique) et la séparation, dans le bas, d'un mélange constitué par l'eau de réaction, les réactifs qui n'ont pas réagi et le méthanol en excès, ce mélange passant dans le second réacteur pour la séparation du méthanol par distillation et l'élimination de l'eau.

On voit que la réalisation de ce procédé de condensation dans un seul appareil offre des avantages considérables, aussi bien du point de vue installation en termes d'économie du nombre d'unités, de la compacité de l'installation et de la diminution de l'équipement d'appareillage, etc., que du point de vue énergie, car la consommation de vapeur d'eau pour le réchauffage des deux colonnes du système classique est diminuée, un seul réchauffeur étant utilisé.

La consommation d'énergie est par conséquent presque la moitié.

La figure 1 donne une représentation schématique de la colonne conçue pour les réactions de condensation de la présente invention.

Dans cette réalisation pour la préparation du borate

de triméthyle, la longueur est de 1083 mm et le diamètre de 400 mm. Elle est équipée de 36 plateaux perforés, parmi lesquels les 24 plateaux inférieurs sont espacés de 200 mm et les plateaux supérieurs restants de 300 mm. Aux deux tiers environ de la colonne, entre le 24ème et le 25ème plateaux, est insérée une cloison en tôle, fermée, équipée d'un collier perforé qui facilite l'arrêt des composés à haut point d'ébullition et l'extraction des liquides de recyclage, et qui permet seulement le passage des constituants plus volatils.

Bien entendu, les dimensions et le nombre de plateaux de la colonne ainsi que l'écart existant entre eux sont spécifiques pour le cas et les débits illustrés, mais on peut les faire varier et les re-calculer pour d'autres réactions de condensation afin de les adapter comme on le désire au type de produit et aux capacités relatives, toutes ces modifications tombant dans le cadre de la présente invention.

Sur la figure 1, la référence 1 représente la sortie des vapeurs, 2, l'arrivée du reflux, 3, l'entrée de l'alimentation de la colonne, 4, la sortie de la vapeur d'eau de la réaction, 5, le retour du réchauffeur, 6, l'entrée au réchauffeur et 7, la sortie pour le liquide de recyclage vers l'unité de dissolution.

L'appareil de la figure 1 est relié dans l'installation comme illustré sur le schéma de la figure 2. Sur ce schéma, la référence 1 représente l'unité de dissolution équipée d'un agitateur pour préparer le mélange des réactifs avec le solvant éventuel, 2 représente la pompe pour alimenter le mélange réactionnel à la colonne, 6 représente la colonne de réaction, 13 la purge de la vapeur d'eau de la réaction, et 7 la sortie pour les produits de réaction qui sont extraits en partie pour obtenir le produit désiré et qui sont reflués en partie en 8 pour faciliter la réaction.

Dans le cas spécifique de la préparation du borate de triméthyle, un excès important d'alcool méthylique plus l'acide borique sont envoyés dans l'unité de dissolution 1 par les conduites 3 et 4 respectivement et, au moyen de la pompe 2, sont envoyées dans la colonne 6 au niveau du 24ème plateau.

A partir de ce point dans lequel la température est environ de 60°C, la solution descend de plateau en plateau, en réagissant pour donner de l'eau et du borate de triméthyle.

Ce dernier passe dans la phase vapeur parce qu'il est entraîné par le courant ascendant des vapeurs de méthanol. Donc, au fur et à mesure que la phase liquide descend vers le fond de la colonne, elle s'enrichit en eau et s'affaiblit en acide borique. La concentration de l'acide borique diminue également parce qu'à la température régnant au bas de la colonne, celle-ci agit comme une section de rectification eau/méthanol.

Le méthanol ainsi s'évapore et monte vers la zone de réaction, tandis que l'eau descend vers le bas, pour contenir désormais seulement la partie de l'acide borique qui n'a pu réagir dans la partie centrale de la colonne.

La partie de la solution déchargée par 10 est évaporée dans le réchauffeur à thermosiphon vertical du fond de la colonne, auquel cette solution est envoyée par 5'. La vapeur est renvoyée dans la colonne, tandis que le liquide, en même temps que la solution descendant dans la colonne, est déchargé par 11 et envoyé à l'unité de dissolution 1, sous la forme du courant 5, de sorte que l'acide borique qui n'a pas réagi et qui a été déchargé soit de nouveau renvoyé vers la réaction.

La partie de l'eau qui se forme dans la réaction est purgée continuellement sous la forme de vapeur d'eau au niveau du second plateau (en 13) où la température est aux environs de 140°C. La vapeur d'eau restante monte dans la colonne pour effectuer la rectification eau/méthanol mentionnée précédemment, pour s'enrichir en méthanol et s'affaiblir en eau (tandis que l'inverse se produit dans le courant de liquide descendant) jusqu'aux environs du niveau du dixième plateau, la concentration de la vapeur d'eau est négligeable et les vapeurs consistant pratiquement en méthanol séparent de la phase liquide descendante le borate de triméthyle à mesure que celui-ci se forme. Donc, au niveau d'alimentation du mélange (24ème plateau), les vapeurs sont ainsi enrichies en borate de triméthyle d'une façon telle, qu'elles transportent vers la partie supérieure de la colonne une quantité

horaire de produit équivalente à la production horaire programmée.

La section supérieure de la colonne (les douze plateaux supérieurs) forme une section d'enrichissement, ayant pour fonction l'augmentation de la concentration du méthanol en borate de triméthyle jusqu'au maximum pouvant être obtenu, c'est-à-dire jusqu'à la composition azéotropique (70 % de borate de triméthyle/30% de méthanol en poids).

Ceci est réalisé en refluant par 8 la partie du produit azéotropique de tête sortant par 7 après l'avoir condensée dans le réfrigérant 9. Le produit qui n'a pas reflué constitue le produit de réaction cherché et est envoyé (par 7-7') vers la section d'extraction, où l'azéotrope est séparé en ses constituants.

Le produit reflué constitue la phase liquide descendante de la section de la colonne, dans laquelle il s'affaiblit progressivement en borate de triméthyle.

Au-dessus de la cloison en tôle, au niveau du 25ème plateau, le courant liquide (maintenant pauvre en borate de triméthyle) est prélevé complètement de la colonne et est recyclé par 10 dans le récipient de dissolution et de là, en même temps qu'un produit d'alimentation frais, est renvoyé dans la colonne par 12 au niveau du 24ème plateau, au moyen de la pompe 2.

La présente invention est illustrée par les deux exemples descriptifs et non limitatifs ci-après pour la préparation du borate de triméthyle en utilisant le système décrit ci-dessus.

EXEMPLE 1

67,2 kg/h d'alcool méthylique et 30,9 kg/h d'acide borique sont alimentés en continu dans un récipient agité. Les deux courants de recyclage en phases liquides arrivent dans ce récipient, le premier courant provenant de la section supérieure de la colonne (consistant essentiellement d'alcool méthylique) et le second provenant du fond de la colonne (consistant en une solution d'acide borique dans l'eau).

Le produit sortant de ce récipient forme le produit

alimenté à la colonne et est constitué par une solution contenant 10 % en poids d'acide borique, 3 % en poids d'eau et 87 % en poids de méthanol.

5 Le produit sortant en tête de la colonne est constitué par l'azéotrope borate de triméthyle (73 % en poids)/alcool méthylique (27 % en poids) avec un débit de 71,1 kg/h.

Le taux de reflux est 8.

L'eau formée dans la réaction est purgée dans la phase vapeur avec un débit de 27 kg/h.

10 La température de la tête de la colonne est de 51°C et la température du fond est de 140°C.

La colonne fonctionne à la pression atmosphérique.

EXEMPLE 2

15 84,3 kg/h d'alcool méthylique et 37,1 kg/h d'acide borique sont alimentés en continu dans le même récipient agité que dans l'exemple 1, en même temps que les deux courants de recyclage provenant de la colonne. La solution obtenue dans le récipient agité est envoyée continuellement dans la colonne. Le produit sortant en tête de la colonne est l'azéotrope
20 borate de triméthyle (70 % en poids)/méthanol (30% en poids) avec un débit de 89 kg/h. Le taux de reflux est 7.

L'eau formée dans la réaction est purgée avec un débit de 32,4 kg/h.

25 La température de la tête de la colonne est de 53°C et la température du fond 104°C.

La colonne fonctionne à la pression atmosphérique.

REVENDEICATIONS

1. Appareil approprié pour effectuer des réactions de condensation en phase liquide à la pression pratiquement atmosphérique, avec séparation directe du produit de réaction, soit seul, soit en solution riche, du solvant et du réactif n'ayant pas réagi, et de l'eau de condensation, tous à l'état pratiquement pur, constitué par une seule colonne à plateaux, comprenant trois zones, parmi lesquelles la zone centrale fonctionne comme zone de réaction et d'enrichissement des produits de réaction, la zone supérieure comme zone de distillation et de séparation des produits de réaction ou des mélanges enrichis en produits de réaction, et la zone inférieure comme zone de condensation et de séparation de l'eau de réaction.

2. Appareil selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'un système de réchauffage à tubes verticaux est présent dans la zone inférieure de la colonne.

3. Appareil selon les revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que la zone supérieure de la colonne est séparée de la zone sous-jacente au moyen d'une cloison et que les plateaux contenus dans la zone supérieure de la colonne sont espacés davantage que dans les autres zones.

4. Procédé pour la préparation de borate de triméthyle, consistant à faire réagir l'acide borique avec un excès de méthanol, à séparer par distillation l'azéotrope borate de triméthyle/méthanol avec la teneur maximum en borate de triméthyle (minimum de 70 % en poids), à rectifier le méthanol en excès, et à condenser et à décharger l'eau de la réaction et l'acide borique n'ayant pas réagi, caractérisé par le fait que toutes les opérations, à savoir la réaction, la distillation azéotropique, la rectification du méthanol, et la condensation et la décharge de l'eau sont effectuées dans une seule colonne à plateaux selon la revendication 1.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que la réaction de condensation a lieu dans la zone centrale de la colonne à plateaux décrite dans la revendication 1, tandis que la distillation du produit de réaction est effectuée dans la tête de la colonne, et que la rectifi-

cation du méthanol et la condensation de l'eau de la réaction sont effectuées dans la partie inférieure de la colonne.

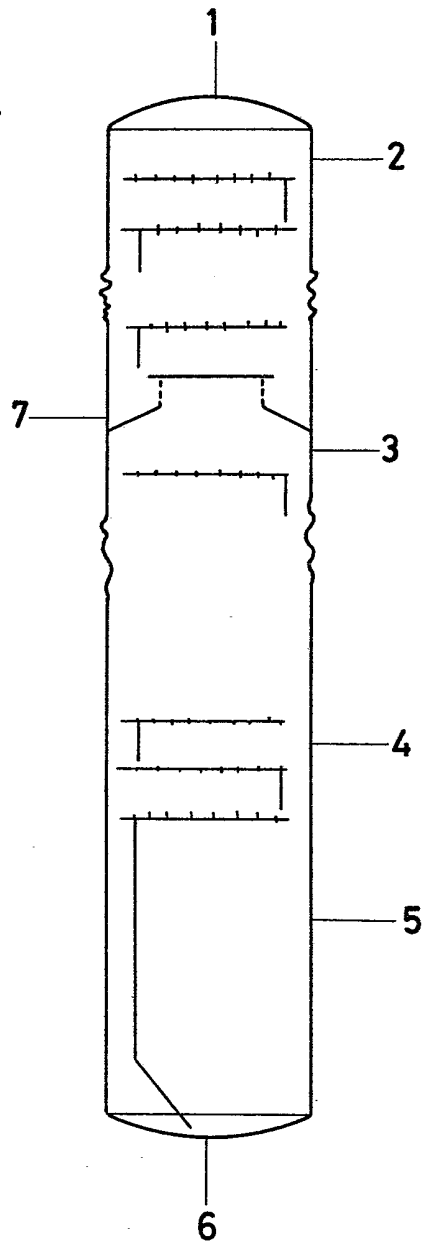
Fig.1

Fig.2