(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
28 septembre 2006 (28.09.2006)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/100319 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 29/62 (2006.01) *C07C 31/42* (2006.01)
C07C 31/36 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2006/062461

(22) Date de dépôt international : 19 mai 2006 (19.05.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

05104321.4	20 mai 2005 (20.05.2005)	EP
0505120	20 mai 2005 (20.05.2005)	FR
60/734,635	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,657	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,636	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,627	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,634	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,658	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,637	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,659	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **SOLVAY (Société Anonyme)** [BE/BE]; Rue du Prince Albert, 33, B-1050 Brussels (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **KRAFFT, Philippe** [FR/BE]; Avenue Simonne, 21a, B-1640 Rhode Saint Genèse (BE). **GILBEAU, Patrick** [BE/BE]; Chemin de la Fontenelle, 20, B-7090 Braine-le-Comte (BE).

(74) Mandataires : **VANDE GUCHT, Anne** etc.; SOLVAY (Société Anonyme), Intellectual Property Department, Rue de Ransbeek, 310, B-1120 Brussels (BE).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— *avec rapport de recherche internationale*
— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*
— *sur requête du déposant, avant l'expiration du délai mentionné à l'article 21.2)a)*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING CHLOROHYDRIN BY CONVERTING POLYHYDROXYLATED ALIPHATIC HYDROCARBONS

(54) **Titre :** PROCEDE DE PREPARATION DE CHLORHYDRINE PAR CONVERSION D'HYDROCARBURES ALIPHATIQUES POLY HYDROXYLES

(57) **Abstract:** The invention concerns a method for making chlorohydrin which consists in reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon whereof the total metal content expressed in the form of elements is not less than 0.1 µg/kg and not more than 1000 mg/kg with a chlorinating agent.

(57) **Abrégé :** Procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dont la teneur totale en métaux exprimés sous forme d'éléments est supérieure ou égale à 0,1 µg/kg et inférieure ou égale à 1 000 mg/kg, avec un agent de chloration.

WO 2006/100319 A1

Procédé de préparation de chlorhydrine par conversion d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés

La présente demande de brevet revendique le bénéfice de la demande de brevet FR 05.05120 et de la demande de brevet EP 05104321.4, déposées le 20 mai 2005 et des demandes de brevet US provisoires 60/734659, 60/734627, 60/734657, 60/734658, 60/734635, 60/734634, 60/734637 et 60/734636, déposées le 8 novembre 2005, dont les contenus sont ici incorporés par référence.

La présente invention se rapporte à un procédé de préparation de chlorhydrine par conversion d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés, plus spécifiquement par chloration d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés

Les chlorhydrines sont des intermédiaires réactionnels dans la fabrication des époxydes. Le dichloropropanol, par exemple, est un intermédiaire réactionnel dans la fabrication de l'épichlorhydrine et des résines époxy (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, 1992, Vol. 2, page 156, John Wiley & Sons, Inc.).

Selon des procédés connus, on peut obtenir le dichloropropanol notamment par hypochloration du chlorure d'allyle, par chloration de l'alcool allylique et par hydrochloration du glycérol. Ce dernier procédé présente l'avantage que le dichloropropanol peut être obtenu au départ de matières premières fossiles ou de matières premières renouvelables et il est connu que les ressources naturelles pétrochimiques, dont sont issues les matières fossiles, par exemple le pétrole, le gaz naturel ou le charbon, disponibles sur la terre sont limitées.

La demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA décrit un procédé de fabrication de dichloropropanol par réaction entre du glycérol et du chlorure d'hydrogène en présence d'un acide tel que l'acide adipique, comme catalyseur. Dans ce procédé, on sépare le dichloropropanol des autres produits de la réaction et on recycle ces derniers au réacteur de chloration du glycérol. On peut soutirer une fraction de ces autres produits de réaction via une purge et soumettre cette fraction à différents traitements avant une éventuelle mise en décharge. La mise en décharge ne constitue pas une solution acceptable d'un point de vue environnemental. De plus, le surcoût lié au traitement préalable à la mise en décharge peut être prohibitif pour l'économie du procédé.

Le but de l'invention est de fournir un procédé de préparation de chlorhydrine qui ne présente pas ces inconvénients.

L'invention concerne dès lors un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, dont la teneur totale en métaux exprimés sous forme d'éléments est supérieure ou égale à 0,1 µg/kg et inférieure ou égale à 1 000 mg/kg, avec un agent de chloration.

On a trouvé qu'en utilisant un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, ayant une teneur en métaux exprimés sous forme d'éléments supérieure ou égale à 0,1 µg/kg et inférieure ou égale à 1 000 mg/kg, on pouvait soumettre les purges du procédé à une oxydation à une température supérieure ou égale à 800 °C, et obtenir les avantages suivants :

1) récupérer de l'agent de chloration,
2) récupérer le contenu énergétique valorisable des sous-produits de réaction
3) réduire la quantité et la toxicité des sous-produits à mettre en décharge.

Sans vouloir être lié par une quelconque explication théorique, on pense que l'oxydation à température supérieure ou égale à 800 °C peut être menée dans des conditions satisfaisantes parce que les réactions entre les matériaux réfractaires constitutifs de l'installation d'oxydation, et les métaux présents dans les purges sont réduites, suite à la faible teneur en métaux des sous-produits formés dans le procédé. On évite également des bouchages au niveau de l'installation d'oxydation.

L'expression « hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » se rapporte à un hydrocarbure qui contient au moins deux groupements hydroxyles attachés à deux atomes de carbone différents saturés. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut contenir, mais n'est pas limité à, de 2 à 60 atomes de carbone.

Chacun des carbones d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé portant le groupement hydroxyle (OH) fonctionnel ne peut pas posséder plus d'un groupement OH, et doit être d'hybridation sp3. L'atome de carbone portant le groupement OH peut être primaire, secondaire ou tertiaire. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention doit contenir au moins deux atomes de carbone d'hybridation sp3 portant un groupement OH. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé inclut n'importe quel hydrocarbure contenant un diol vicinal (1,2-diol) ou un triol vicinal (1,2,3-triol) y compris des

ordres plus élevés de ces unités répétitives, vicinales ou contiguës. La définition de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé inclut aussi par exemple un ou plus de groupements fonctionnels 1,3-, 1,4-, 1,5- et 1,6-diol. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut aussi être un polymère tel que l'alcool polyvinylique. Les diols géminés, par exemple, sont exclus de cette classe d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés.

Les hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés peuvent contenir des entités aromatiques ou des hétéro atomes incluant par exemple les hétéro atomes de type halogène, soufre, phosphore, azote, oxygène, silicium et bore, et leurs mélanges.

Des hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés utilisables dans la présente invention comprennent par exemple, le 1,2-éthanediol (éthylène glycol), le 1,2-propanediol (propylène glycol), le 1,3-propanediol, le 1-chloro-2,3-propanediol (chloropropanediol), le 2-chloro-1,3-propanediol (chloropropanediol), le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, les cyclohexanediols, le 1,2-butanediol, le 1,2-cyclohexanediméthanol, le 1,2,3-propanetriol (aussi connu comme « glycérol » ou « glycérine »), et leurs mélanges. De façon préférée, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention inclut par exemple le 1,2-éthanediol, le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le chloropropanediol et 1,2,3-propanetriol, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. De façon plus préférée, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention inclut par exemple le 1,2-éthanediol, le 1,2-propanediol, le chloropropanediol et 1,2,3-propanetriol, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. Le 1,2,3-propanetriol ou glycérol est le plus préféré.

Les esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peuvent être présents dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et/ou être produits dans le procédé de fabrication de la chlorhydrine et/ou être fabriqués préalablement au procédé de fabrication de la chlorhydrine. Des exemples d'esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé comprennent le monoacétate de l'éthylène glycol, les monoacétates de propanediol, les monoacétates de glycérol, les monostéarates de glycérol, les diacétates de glycérol et leurs mélanges.

L'expression « chlorhydrine » est ici utilisée pour décrire un composé contenant au moins un groupement hydroxyle et au moins un atome de chlore attaché à des différents atomes de carbone saturés. Une chlorhydrine qui contient au moins deux groupements hydroxyles est aussi un hydrocarbure

aliphatique poly hydroxylé. Donc, le matériau de départ et le produit de la réaction peuvent chacun être des chlorhydrines. Dans ce cas, la chlorohydrine « produit » est plus chlorée que la chlorhydrine de départ, c'est-à-dire qu'elle a plus d'atomes de chlore et moins de groupements hydroxyles que la chlorhydrine de départ. Des chlorhydrines préférées sont le chloroéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. Le dichloropropanol est particulièrement préféré. Des chlorhydrines plus particulièrement préférées sont le 2-chloroéthanol, le 1-chloropropane-2-ol, le 2-chloropropane-1-ol, le 1-chloropropane-2,3-diol, le 2-chloropropane-1,3-diol, le 1,3-dichloropropane-2-ol, le 2,3-dichloropropane-1-ol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, dans le procédé selon l'invention peuvent être obtenus au départ de matières premières fossiles ou au départ de matières premières renouvelables, de préférence au départ de matières premières renouvelables.

Par matières premières fossiles, on entend désigner des matières issues du traitement des ressources naturelles pétrochimiques, par exemple le pétrole, le gaz naturel, et le charbon. Parmi ces matières, les composés organiques comportant 2 et 3 atomes de carbone sont préférés. Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, le chlorure d'allyle, l'alcool allylique et le glycérol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par glycérol « synthétique », on entend désigner un glycérol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques. Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est l'éthylène glycol, l'éthylène et l'éthylène glycol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par éthylène glycol « synthétique », on entend désigner un éthylène glycol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques. Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le propylène glycol, le propylène et le propylène glycol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par propylène glycol « synthétique », on entend désigner un propylène glycol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques.

Par matières premières renouvelables, on entend désigner des matières issues du traitement des ressources naturelles renouvelables. Parmi ces matières, l'éthylène glycol « naturel », le propylène glycol « naturel » et le glycérol « naturel » sont préférés. De l'éthylène glycol, du propylène glycol et du

glycérol « naturels » sont par exemple obtenus par conversion de sucres via des procédés thermochimiques, ces sucres pouvant être obtenus au départ de biomasse, comme décrit dans "Industrial Bioproducts : Today and Tomorrow, Energetics, Incorporated for the U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, July 2003, pages 49, 52 to 56". Un de ces procédés est par exemple l'hydrogénolyse catalytique du sorbitol obtenu par conversion thermochimique du glucose. Un autre procédé est par exemple l'hydrogénolyse catalytique du xylitol obtenu par hydrogénation du xylose. Le xylose peut par exemple être obtenu par hydrolyse de l'hemicellulose contenue dans les fibres de maïs. Par « glycérol naturel » ou « glycérol obtenu à partir de matières premières renouvelables » on entend désigner en particulier du glycérol obtenu au cours de la fabrication de biodiesel ou encore du glycérol obtenu au cours de transformations de graisses ou huiles d'origine végétale ou animale en général telles que des réactions de saponification, de trans-estérification ou d'hydrolyse.

Parmi les huiles utilisables pour fabriquer le glycérol naturel, on peut citer toutes les huiles courantes, comme les huiles de palme, de palmiste, de coprah, de babassu, de colza ancien ou nouveau, de tournesol, de maïs, de ricin et de coton, les huiles d'arachide, de soja, de lin et de crambe et toutes les huiles issues par exemple des plantes de tournesol ou de colza obtenues par modification génétique ou hybridation.

On peut même utiliser des huiles de friture usagées, des huiles animales variées, comme les huiles de poisson, le suif, le saindoux et même des graisses d'équarrissage.

Parmi les huiles utilisées, on peut encore indiquer des huiles partiellement modifiées par exemple par polymérisation ou oligomérisation comme par exemple les "standolies" d'huiles de lin, de tournesol et les huiles végétales soufflées.

Un glycérol particulièrement adapté peut être obtenu lors de la transformation de graisses animales. Un autre glycérol particulièrement adapté peut être obtenu lors de la fabrication de biodiesel. Un troisième glycérol tout particulièrement bien adapté peut être obtenu lors de la transformation de graisses ou d'huiles, animales ou végétales, par trans-estérification en présence d'un catalyseur hétérogène, tel que décrit dans les documents FR 2752242, FR 2869612 et FR 2869613. Plus spécifiquement, le catalyseur hétérogène est choisi parmi les oxydes mixtes d'aluminium et de zinc, les oxydes mixtes de zinc

et de titane, les oxydes mixtes de zinc, de titane et d'aluminium, et les oxydes mixtes de bismuth et d'aluminium, et le catalyseur hétérogène est mis en œuvre sous la forme d'un lit fixe. Ce dernier procédé peut être un procédé de fabrication de biodiesel.

Dans le procédé selon l'invention, on préfère utiliser un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, obtenu au départ de matières premières renouvelables.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, peut présenter une teneur en métaux alcalin et/ou alcalino-terreux inférieure ou égale à 1 g/kg tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence. Les métaux alcalins peuvent être sélectionnés parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium et les métaux alcalino-terreux peuvent être sélectionnés parmi le magnésium, le calcium, le strontium et le barium.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, peut contenir d'autres métaux que les métaux alcalins et alcalino-terreux. Parmi ceux-ci, on pense au fer, au nickel, au chrome, au cuivre, au plomb, à l'arsenic, au cobalt, au titane, au vanadium, à l'étain, au tellure, au cadmium, à l'antimoine, au mercure, au sélénium, au zinc, à l'aluminium et au bismuth. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, peut aussi contenir d'autres éléments que les métaux comme par exemple du soufre et de l'azote.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, présente un teneur en métaux de préférence inférieure ou égale à 500 mg/kg, de manière plus particulièrement préférée inférieure ou égale à 150 mg/kg, de manière encore plus particulièrement préférée inférieure ou égale à 50 mg/kg et de manière tout particulièrement préférée inférieure à 15 mg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur en fer dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 100 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 10 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieur ou égale à 1 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur en nickel dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 1 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieur ou égale à 0,1 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur en chrome dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 1 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieur ou égale à 0,1 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur en cuivre dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 1 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieur ou égale à 0,25 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur cumulée en plomb, arsenic et cobalt dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 5 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 3 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieur ou égale à 0,1 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur en titane dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 5 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieur ou égale à 1 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur cumulée en titane, vanadium, étain et tellure dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 5 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieur ou égale à 0,1 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur cumulée en cadmium et antimoine dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 5 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 1 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieur ou égale à 0,1 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur en mercure dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 1 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 0,5 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieur ou égale à 0,04 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur en zinc dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 2 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieur ou égale à 1 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur cumulée en sélénium et zinc dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 12 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 1 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieur ou égale à 0,2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur cumulée en sodium et calcium dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 50 mg/kg, de préférence inférieure ou égale

à 30 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieur ou égale à 2,5 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur en aluminium dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 5 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieur ou égale à 1 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur en bismuth dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 5 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 1 mg/kg et de façon particulièrement préférée inférieur ou égale à 0,2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans un mode particulier du procédé selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, présente une teneur en composés lourds autres que l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et dont la température d'ébullition sous une pression de 1 bar absolu est d'au moins 15 °C supérieure à la température d'ébullition de la chlorhydrine, inférieure ou égale à 50 g/kg.

Dans ce mode particulier, les composés lourds peuvent être sélectionnés parmi les acides gras, leurs sels, leurs esters, et leurs mélanges

Les acides gras contiennent de préférence au moins 12 atomes de carbone. Les acides gras et les mélanges d'acides gras dérivés des huiles végétales et graisse animales sont préférés. Les acides gras et les mélanges d'acides gras dérivés des huiles de colza, de tournesol, de soja et de palme, sont particulièrement préférés. Les acides oléique, linoléique, linolénique, palmitique, stéarique, et leurs mélanges sont tout particulièrement préférés. Les acides oléique, linoléique, linolénique, et leurs mélanges conviennent particulièrement bien.

Les sels d'acides gras sont souvent des sels alcalins, des sels alcalino-terreux et des sels d'ammonium ou leurs mélanges, et plus particulièrement des sels de sodium, de potassium et de calcium.

Les esters d'acide gras peuvent être sélectionnés parmi les mono-, di- et triglycérides, et les esters méthyliques d'acide gras et leurs mélanges.

Sans vouloir être lié par une quelconque explication théorique, on pense que les composés lourds présents dans hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, s'accumulent dans les recyclages et nécessitent d'augmenter la fréquence des opérations de purges.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur en composés lourds dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est de préférence inférieure ou égale à 30 g/kg, de manière plus particulièrement préférée inférieure ou égale à 10 g/kg, de manière encore plus particulièrement préférée inférieure ou égale à 1 g/kg et de manière tout particulièrement préférée inférieure ou égale à 0,5 g/kg.

On a trouvé qu'en utilisant un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé contenant au plus 4 g/kg de composés lourds tels que définis plus haut, on pouvait réduire le volume des purges.

Dans le procédé de fabrication de chlorhydrine selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, peut être tel que spécifiquement divulgué dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 2, ligne 8, à la page 4, ligne 2.

Dans le procédé de fabrication de chlorhydrine selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, peut avoir ou non subi un ou des traitements de purification entre sa fabrication et son utilisation dans le procédé selon l'invention. De tels traitements peuvent être tels que décrits dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 3, lignes 4 à 14 et lignes 30 à 33.

Mention particulière est faite de traitements de purification tels que distillation, évaporation, extraction, adsorption ou des opérations de concentration suivies par des opérations de séparation telles que décantation, filtration ou centrifugation. Des opérations de purification par traitement avec des résines, de préférence échangeuses d'ions sont aussi mentionnées.

On préfère utiliser un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, qui n'a pas subi de tels traitements.

Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, on préfère utiliser un glycérol obtenu par un procédé de trans-estérification au départ de matières premières renouvelables, en présence d'un catalyseur hétérogène.

Un tel glycérol peut être obtenu par exemple lors de la transformation de graisses ou d'huiles, animales ou végétales, par trans-estérification en présence d'un catalyseur hétérogène, tel que décrit dans les documents FR 2752242, FR 2869612 et FR 2869613. Plus spécifiquement, le catalyseur hétérogène est choisi parmi les oxydes mixtes d'aluminium et de zinc, les oxydes mixtes de zinc et de titane, les oxydes mixtes de zinc, de titane et d'aluminium, et les oxydes mixtes de bismuth et d'aluminium, et le catalyseur hétérogène est mis en œuvre sous la forme d'un lit fixe. Ce dernier procédé peut être un procédé de fabrication de biodiesel.

On préfère plus particulièrement utiliser un glycérol obtenu par un procédé de trans-estérification au départ de matières premières renouvelables, en présence d'un catalyseur hétérogène choisi parmi les oxydes mixtes d'aluminium et de zinc, les oxydes mixtes de zinc et de titane, les oxydes mixtes de zinc, de titane et d'aluminium, et les oxydes mixtes de bismuth et d'aluminium, supportés et non supportés, et le catalyseur hétérogène est mis en œuvre sous la forme d'un lit fixe.

Ce procédé de fabrication de glycérol présente plusieurs avantages par rapport aux procédés basés sur des réactions de saponification, de trans-estérification ou d'hydrolyse qui ne font pas appel à un catalyseur hétérogène :

Un premier avantage est que la contamination du glycérol par des métaux est réduite. Ces derniers peuvent être des métaux alcalins et/ou alcalino-terreux provenant par exemple, des réactifs basiques utilisés dans les réactions de saponification (bases alcalines), dans des opérations de neutralisation, par des bases alcalines ou des métaux provenant des catalyseurs homogènes acides utilisés lors des réactions de trans-estérification ou d'hydrolyse acide ou encore des métaux provenant de la corrosion des équipements de fabrication du glycérol. L'utilisation de catalyseurs hétérogènes tels que décrits ci-dessus permet de réduire fortement la contamination du glycérol par les éléments alcalins et alcalino-terreux, ainsi que par d'autres éléments métalliques.

Un deuxième avantage est que la contamination du glycérol par des matières organiques non glycérineuses (MONG) est réduite. Ces matières organiques non glycérineuses contribuent pour une part non négligeable aux

composés lourds tels que définis plus haut et comprennent par exemple les acides carboxyliques, les esters d'acide gras tels que les mono-, les di- et les triglycérides et les esters d'acides gras avec les alcools utilisés lors de la trans-estérification. La teneur du glycérol en MONG selon la norme ISO 2464 (1973) est obtenue par la formule suivante :

MONG (%) = 1 00 – [glycérol] – [H_2O] – [résidu sec]

où

[GLC] est la teneur en glycérol du glycérol (en %) telle que dans la méthode Standardisée ISO 2879 (1975)

[H_2O] est la teneur en eau (en %) dans le glycérol telle que dosée par la méthode Karl-Fisher décrite dans la méthode standardisée ISO 2098 (1972)

[résidu sec] est la teneur en résidu sec (en %) du glycérol obtenu après calcination selon la méthode standardisée ISO 2098 (1972).

La teneur en matières organiques non glycérineuses du glycérol est généralement inférieure ou égale à 5 %, de préférence inférieure ou égale à 1 %, et de façon plus particulièrement préférée inférieure ou égale à 0,5 %.

Dans le procédé de fabrication du dichloropropanol selon l'invention, la quantité de soude caustique consommée pour la détermination de la teneur en acides gras et esters d'acides gras selon la norme USP24/NF19 est généralement inférieure ou égale à 30 milliéquivalents/kg, de préférence inférieure ou égale à 3 milliéquivalents/kg et de façon particulièrement préférée inférieure ou égale à 2 milliéquivalents/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,2 milliéquivalents/kg.

Un troisième avantage est que la teneur en eau du glycérol est réduite.

Dans le procédé de fabrication du dichloropropanol selon l'invention, la teneur en eau du glycérol est généralement inférieure ou égale à 100 g/kg, de préférence inférieure ou égale à 50 g/kg, de façon plus particulièrement préférée inférieure ou égale à 20 g/kg et de façon tout particulièrement préférée inférieure ou égale à 10 g/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 500 mg/kg.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'agent de chloration peut être tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 4, ligne 25, à la page 6, ligne 2.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'agent de chloration peut être du chlorure d'hydrogène peut être tel que décrit

dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 4, ligne 30, à la page 6, ligne 2.

Mention particulière est faite d'un agent de chloration qui peut être de l'acide chlorhydrique aqueux ou du chlorure d'hydrogène de préférence anhydre. Le chlorure d'hydrogène peut provenir d'un procédé de pyrolyse de composés organiques chlorés comme par exemple d'une fabrication de chlorure de vinyle, d'un procédé de fabrication de 4,4-méthylènediphenyl diisocyanate (MDI) ou de toluène diisocyanate (TDI), de procédés de décapage des métaux ou d'une réaction entre un acide inorganique comme l'acide sulfurique ou phosphorique et un chlorure métallique tel que le chlorure de sodium, le chlorure de potassium ou le chlorure de calcium.

Dans un mode de réalisation avantageux du procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'agent de chloration est du chlorure d'hydrogène gazeux ou une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou une combinaison des deux.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, le chlorure d'hydrogène peut être une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou du chlorure d'hydrogène de préférence anhydre, issu d'une installation de fabrication de chlorure d'allyle et/ou de fabrication de chlorométhanes et/ou de chlorinolyse et/ou d'oxydation à haute température de composés chlorés tels que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et un agent de chloration » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine à partir d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux, et d'un agent de chloration, ce dernier contenant au moins un des composés suivants : azote, oxygène, hydrogène, chlore, un composé organique hydrocarboné, un composé organique halogéné, un composé organique oxygéné et un métal.

Mention particulière est faite d'un composé organique hydrocarboné qui est choisi parmi les hydrocarbures aromatiques, aliphatiques saturés ou insaturés et leurs mélanges.

Mention particulière est faite d'un hydrocarbure aliphatique insaturé qui est choisi parmi l'acétylène, l'éthylène, le propylène, le butène, le propadiène, le

méthylacétylène, et leurs mélanges, d'un hydrocarbure aliphatique saturé qui est choisi parmi le méthane, l'éthane, le propane, le butane, et leurs mélanges, et d'un hydrocarbure aromatique qui est le benzène.

Mention particulière est faite d'un composé organique halogéné qui est un composé organique chloré choisi parmi les chlorométhanes, les chloroéthanes, les chloropropanes, les chlorobutanes, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les monochloropropènes, le perchloroéthylène, le trichloréthylène, les chlorobutadiène, les chlorobenzènes et leurs mélanges.

Mention particulière est faite d'un composé organique halogéné qui est un composé organique fluoré choisi parmi les fluorométhanes, les fluoroéthanes, le fluorure de vinyle, le fluorure de vinylidène, et leurs mélanges.

Mention particulière est faite d'un composé organique oxygéné qui est choisi parmi les alcools, les chloroalcools, les chloroéthers et leurs mélanges

Mention particulière est faite d'un métal choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, le fer, le nickel, le cuivre, le plomb, l'arsenic, le cobalt, le titane, le cadmium, l'antimoine, le mercure, le zinc, le sélénium, l'aluminium, le bismuth, et leurs mélanges.

Mention est plus particulièrement faite d'un procédé dans lequel l'agent de chloration est issu au moins partiellement d'un procédé de fabrication de chlorure d'allyle et/ou d'un procédé de fabrication de chlorométhanes et/ou d'un procédé de chlorinolyse et/ou d'un procédé d'oxydation de composés chlorés à une température supérieure ou égale à 800 °C.

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux du procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, le chlorure d'hydrogène est une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène et ne comprend pas de chlorure d'hydrogène gazeux.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration, peut être effectuée dans un réacteur tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 6, lignes 3 à 23.

Mention est particulièrement faite d'une installation réalisée en, ou recouverte de, matériaux résistants dans les conditions de la réaction aux agents de chloration, en particulier au chlorure d'hydrogène. Mention est plus particulièrement faite d'une installation réalisée en acier émaillé ou en tantale.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration, peut être effectuée dans des équipements, réalisés en ou recouverts de, matériaux résistant aux agents de chloration, tels que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans des équipements résistant à la corrosion » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant une étape dans laquelle on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration contenant du chlorure d'hydrogène et au moins une autre étape effectuée dans un équipement, réalisé en ou recouvert de, matériaux résistant à l'agent de chloration, dans les conditions de réalisation de cette étape. Mention est plus particulièrement faite de matériaux métalliques tels que l'acier émaillé, l'or et le tantale et de matériaux, non-métalliques tels que le polyéthylène haute densité, le polypropylène, le poly(fluorure de vinylidène), le polytétrafluoroéthylène, les perfluoro alcoxyalcanes et le poly(perfluoropropylvinyléther), les polysulfones et les polysulfures, le graphite et le graphite imprégné.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et l'agent de chloration, peut être effectuée dans un milieu réactionnel, tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé continu de fabrication de chlorhydrines » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé continu de production de chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique dans un milieu réactionnel liquide dont la composition à l'état stationnaire comprend de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dont la somme des teneurs exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est supérieure à 1,1 mol % et inférieure ou égale à 30 mol %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration, peut être effectuée en présence d'un catalyseur tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 6, ligne 28, à la page 8, ligne 5.

Mention est particulièrement faite d'un catalyseur basé sur un acide carboxylique ou sur un dérivé d'acide carboxylique ayant un point d'ébullition atmosphérique supérieur ou égal à 200 °C, en particulier l'acide adipique et les dérivés de l'acide adipique.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration peut être effectuée à une concentration en catalyseur, une température, à une pression et pour des temps de séjour tels que décrits dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 8, ligne 6 à la page 10, ligne 10.

Mention est particulièrement faite d'une température d'au moins 20 °C et d'au plus 160 °C, d'une pression d'au moins 0,3 bar et d'au plus, 100 bar, et d'un temps de séjour d'au moins 1 h et d'au plus 50 h.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration peut être effectuée en présence d'un solvant tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 11, lignes 12 à 36.

Mention est particulièrement faite d'un solvant organique tel qu'un solvant organique chloré, un alcool, une cétone, un ester ou un éther, un solvant non aqueux miscible avec l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé tel que le chlroéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol, le dioxanne, le phénol, le crésol, et les mélanges de chloropropanediol et de dichloropropanol, ou des produits lourds de la réaction tels que les oligomères de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé au moins partiellement chlorés et/ou estérifiés.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration peut être effectuée en présence d'une phase liquide comprenant des composés lourds autres que l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, comme décrit dans

la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans une phase liquide » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine, dans lequel on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration, en présence d'une phase liquide comprenant des composés lourds autres que l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et dont la température d'ébullition sous une pression de 1 bar absolu est d'au moins 15 °C supérieure à la température d'ébullition de la chlorhydrine sous une pression de 1 bar absolu.

Dans le procédé de fabrication de la chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration est préférentiellement effectuée dans un milieu réactionnel liquide. Le milieu réactionnel liquide peut être mono- ou multiphasique.

Le milieu réactionnel liquide est constitué par l'ensemble des composés solides dissous ou dispersés, liquides dissous ou dispersés et gazeux dissous ou dispersés, à la température de la réaction.

Le milieu réactionnel comprend les réactifs, le catalyseur, le solvant, les impuretés présentes dans les réactifs, dans le solvant et dans le catalyseur, les intermédiaires de réaction, les produits et les sous-produits de la réaction.

Par réactifs, on entend désigner l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et l'agent de chloration.

Parmi les impuretés présentes dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, on peut citer les acides carboxyliques, les sels d'acides carboxyliques, les esters d'acide gras avec l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, les esters d'acides gras avec les alcools utilisés lors de la trans-estérification, les sels inorganiques tels que les chlorures et les sulfates alcalins ou alcalino-terreux.

Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, on peut citer parmi les impuretés du glycérol les acides carboxyliques, les sels d'acides carboxyliques, les esters d'acide gras tels que les mono-, les di- et les triglycérides, les esters d'acides gras avec les alcools utilisés lors de la trans-estérification, les sels inorganiques tels que les chlorures et les sulfates alcalins ou alcalino-terreux.

Parmi les intermédiaires réactionnels on peut citer les monochlorhydrines de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et leurs esters et/ou polyesters, les esters et/ou polyesters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et les esters des polychlorhydrines.

Lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, on peut citer parmi les intermédiaires réactionnels, la monochlorhydrine de glycérol et ses esters et/ou polyesters, les esters et/ou polyesters de glycérol et les esters de dichloropropanol.

Par produits de la réaction, on entend désigner la chlorhydrine et l'eau. L'eau peut être l'eau formée dans la réaction de chloration et/ou de l'eau introduite dans le procédé, par exemple via l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et/ou l'agent de chloration, tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 2, lignes 22 à 28, à la page 3, lignes 20 à 25, à la page 5, lignes 7 à 31 et à la page 12, lignes 14 à 19.

Parmi les sous-produits, on peut citer par exemple, les oligomères l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé partiellement chlorés et/ou estérifiés.

Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, parmi les sous-produits, on peut citer par exemple, les oligomères du glycérol partiellement chlorés et/ou estérifiés.

Les intermédiaires réactionnels et les sous-produits peuvent être formés dans les différentes étapes du procédé comme par exemple, au cours de l'étape de fabrication de la chlorhydrine et au cours des étapes de séparation de la chlorhydrine.

L'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut donc être selon le cas, un réactif, une impureté de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un intermédiaire réactionnel.

Le milieu réactionnel liquide peut ainsi contenir l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'agent de chloration dissous ou dispersé sous forme de bulles, le catalyseur, le solvant, les impuretés présentes dans les réactifs, le solvant et le catalyseur, comme des sels dissous ou solides par exemple, le solvant, le catalyseur, les intermédiaires réactionnels, les produits et les sous-produits de la réaction.

Le procédé selon l'invention peut être effectué en mode batch ou en mode continu est préféré. Le mode continu est particulièrement préféré.

Dans le procédé de fabrication selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et l'agent de chloration peut se faire

en présence d'un acide organique. L'acide organique peut être un produit provenant du procédé de fabrication de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un produit ne provenant pas de ce procédé. Dans ce dernier cas, il peut s'agir d'un acide organique utilisé pour catalyser la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et l'agent de chloration. L'acide organique peut aussi être un mélange d'acide organique provenant du procédé de fabrication de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et d'un acide organique ne provenant pas du procédé de fabrication l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé.

Dans le procédé selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel, peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 12, ligne 1, à la page 16, ligne 35 et à la page 18, lignes 6 à 13. Ces autres composés sont ceux mentionnés ci-dessus et comprennent les réactifs non consommés, les impuretés présentes dans les réactifs, le catalyseur et le solvant, le solvant, le catalyseur, les intermédiaires réactionnels, l'eau et les sous produits de la réaction.

Mention particulière est faite d'une séparation par distillation azéotropique d'un mélange eau/chlorhydrine/agent de chloration dans des conditions minimisant les pertes en agent de chloration suivie d'une séparation de la chlorhydrine par décantation.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, peut être effectuée selon des modes tels que décrits dans la demande de brevet EP 05104321.4 déposée au nom de SOLVAY SA le 20 mai 2005 dont le contenu est ici incorporé par référence. Un mode de séparation comprenant au moins une opération de séparation destinée à enlever le sel de la phase liquide est particulièrement préféré.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé contient au moins un sel métallique solide ou dissous, le procédé comprenant une opération de séparation destinée à enlever une partie du sel métallique. Mention est plus particulièrement est faite d'un procédé de

fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou mélange d'entre eux, utilisé, contient au moins un chlorure et/ou un sulfate de sodium et/ou potassium et dans lequel l'opération de séparation destinée à enlever une partie du sel métallique est un opération de filtration. Mention est aussi particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel (a) on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration dans un milieu réactionnel, (b) on prélève en continu ou périodiquement une fraction du milieu réactionnel contenant au moins de l'eau et la chlorhydrine, (c) au moins une partie de la fraction obtenue à l'étape (b) est introduite dans une étape de distillation et (d) le taux de reflux de l'étape de distillation est contrôlé en fournissant de l'eau à ladite étape de distillation. Mention est tout particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel (a) on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec du chlorure d'hydrogène dans un milieu réactionnel, (b) on prélève en continu ou périodiquement une fraction du milieu réactionnel contenant au moins de l'eau et la chlorhydrine, (c) au moins une partie de la fraction obtenue à l'étape (b) est introduite dans une étape de distillation, dans lequel le rapport entre la concentration en chlorure d'hydrogène et la concentration en eau dans la fraction introduite dans l'étape de distillation est plus petit que le rapport de concentrations chlorure d'hydrogène/eau dans la composition binaire azéotropique chlorure d'hydrogène/eau à la température et à la pression de distillation.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine » déposée au nom de SOLVAY SA, le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique

polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique de façon à obtenir un mélange contenant de la chlorhydrine et des esters de la chlorhydrine, (b) on soumet au moins une partie du mélange obtenu à l'étape (a) à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a) et (c) on ajoute de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé à au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a), pour qu'il réagisse à une température supérieure ou égale à 20 °C, avec les esters de la chlorhydrine de façon à former au moins partiellement des esters de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé. Mention est plus particulièrement faite d'un procédé dans lequel l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est le glycérol et la chlorhydrine est le dichloropropanol.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine au départ d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication de chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans un réacteur qui est alimenté en un ou plusieurs flux liquides contenant moins de 50 % en poids de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou du mélange d'entre eux, par rapport au poids de la totalité des flux liquides introduits dans le réacteur. Mention plus particulière est faite d'un procédé comprenant les étapes suivantes : (a) On fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration de façon à obtenir au moins un milieu contenant du de la chlorhydrine, de l'eau et de l'agent de chloration, (b) On prélève au moins une fraction du milieu formé à l'étape (a) et (c) On soumet la fraction prélevée à l'étape (b) à une opération de distillation et/ou de stripping dans laquelle on ajoute de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé de façon à séparer de la fraction prélevée à l'étape (b) un mélange contenant de l'eau et de la chlorhydrine présentant une teneur réduite en agent de chloration comparée à celle de la fraction prélevée à l'étape (b).

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de conversion d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés en chlorhydrines » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande et dont les contenus sont ici incorporés par référence. Mention particulière est faite d'un procédé de préparation d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes :

(a) On fait réagir un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé , ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration de façon à obtenir un mélange contenant de la chlorhydrine, des esters de chlorhydrine et de l'eau

(b) On soumet au moins une fraction du mélange obtenu à l'étape (a) à un traitement de distillation et/ou de stripping de façon à obtenir une partie concentrée en eau, en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine.

(c) On soumet au moins une fraction de la partie obtenue à l'étape (b) à une opération de séparation en présence d'au moins un additif de façon à obtenir une portion concentrée en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine et qui contient moins de 40 % en poids d'eau.

L'opération de séparation est plus particulièrement une décantation.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la séparation et le traitement des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peuvent être effectués selon des modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande. Un traitement préféré consiste à soumettre une fraction des sous-produits de la réaction à une oxydation à haute température.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, dont la teneur en métaux alcalins et/ou alcalino-terreux est inférieure ou égale à 5 g/kg, un agent oxydant et un acide organique de façon à obtenir un mélange contenant au moins de la chlorhydrine et des sous-produits, (b) on soumet au moins une partie du mélange obtenu à

l'étape (a) à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a) et (c) au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a) consiste en une oxydation à une température supérieure ou égale à 800 °C. Mention plus particulière est faite d'un procédé dans lequel dans l'étape ultérieure, on prélève une partie du mélange obtenu à l'étape (a) et on soumet cette partie à une oxydation à une température supérieure ou égale à 800 °C, pendant le prélèvement. Mention particulière est aussi faite d'un procédé dans lequel le traitement de l'étape (b) est une opération de séparation choisie parmi les opérations de décantation, de filtration, de centrifugation, d'extraction, de lavage, d'évaporation, de stripping, de distillation, d'adsorption ou les combinaisons d'au moins deux d'entre-elles.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le chloropropanol, celui-ci est généralement obtenu sous la forme d'un mélange de composés comprenant les isomères de 1-chloropropane-2-ol et de 2-chloropropane-1-ol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids des deux isomères, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids des deux isomères, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du chloropropanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

Le rapport massique entre les isomères 1-chloropropane-2-ol et 2-chloropropane-1-ol est usuellement supérieur ou égal à 0,01, de préférence supérieur ou égal 0,4. Ce rapport est usuellement inférieur ou égal à 99 et de préférence inférieur ou égal à 25.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le chloroéthanol, celui-ci est généralement obtenu sous la forme d'un mélange de composés comprenant l'isomère 2-chloroéthanol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids de l'isomère, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids de l'isomère, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du chloroéthanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau. Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, celui-ci est généralement obtenu sous la forme d'un mélange de composés comprenant les isomères de 1,3-

dichloropropane-2-ol et de 2,3-dichloropropane-1-ol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids des deux isomères, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids des deux isomères, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du dichloropropanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

Le rapport massique entre les isomères 1,3-dichloropropane-2-ol et 2,3-dichloropropane-1-ol est usuellement supérieur ou égal à 0,01, souvent, supérieur ou égal 0,4, fréquemment supérieur ou égal à 1,5, de préférence supérieur à ou égal à 3,0, de manière plus préférée supérieur ou égal à 7,0 et de manière tout particulièrement préférée supérieur ou égal à 20,0. Ce rapport est usuellement inférieur ou égal à 99 et de préférence inférieur ou égal à 25.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol et que ce dernier est obtenu dans un procédé au départ de chlorure d'allyle, le mélange d'isomères présente un rapport massique 1,3-dichloropropane-2-ol : 2,3-dichloropropane-1-ol qui est souvent de 0,3 à 0,6, typiquement d'environ 0,5. Lorsque le dichloropropanol est obtenu dans un procédé au départ de glycérol synthétique et/ou naturel, le rapport massique 1,3-dichloropropane-2-ol : 2,3-dichloropropane-1-ol est habituellement supérieur ou égal à 1,5, de préférence supérieur à ou égal à 3,0 et tout particulièrement supérieur ou égal à 9,0. Lorsque le dichloropropanol est obtenu au départ d'alcool allylique, le rapport massique 1,3-dichloropropane-2-ol : 2,3-dichloro-propane-1-ol est souvent de l'ordre de 0,1.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, le mélange d'isomères présente un rapport massique 1,3-dichloropropane-2-ol :2,3-dichloropropane-1-ol généralement supérieur ou égal à 0,5, souvent supérieur ou égal à 3 et fréquemment supérieur ou égal à 20.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la chlorhydrine peut contenir une teneur élevée en cétones halogénées, en particulier en chloroacétone, comme décrit dans la demande de brevet FR 05.05120 du 20/05/2005 déposée au nom de la demanderesse, et dont le contenu est ici incorporé par référence. La teneur en cétone halogénée peut être réduite en soumettant la chlorhydrine obtenue dans le procédé selon l'invention à une distillation azéotropique en présence d'eau ou en soumettant la chlorhydrine à un

traitement de déshydrochloration comme décrit dans cette demande, de la page 4, ligne 1, à la page 6, ligne 35.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde dans lequel des cétones halogénées sont formées comme sous-produits et qui comprend au moins un traitement d'élimination d'au moins une partie des cétones halogénées formées. Mention est plus particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde par déshydrochloration d'une chlorhydrine dont au moins une fraction est fabriquée par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux, d'un traitement de déshydrochloration et d'un traitement par distillation azéotropique d'un mélange eau-cétone halogénée destinés à éliminer au moins une partie des cétones halogénées formées et d'un procédé de fabrication d'épichlorhydrine dans lequel la cétone halogénée formée est la chloroacétone.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la chlorhydrine peut être soumise à une réaction de déshydrochloration pour produire un époxyde comme décrit dans les demandes de brevet WO 2005/054167 et FR 05.05120 déposées au nom de SOLVAY SA.

L'expression « époxyde » est utilisée ici pour décrire un composé comportant au moins un oxygène ponté sur une liaison carbone-carbone. Généralement les atomes de carbone de la liaison carbone-carbone sont adjacents et le composé peut contenir d'autres atomes que des atomes de carbone et d'oxygène, tels que des atomes d'hydrogène et des halogènes. Les époxydes préférés sont l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, le glycidol et l'épichlorhydrine, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

La déshydrochloration de la chlorhydrine peut être effectuée comme décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'un époxyde au départ d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et d'un agent de chloration » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde dans lequel on soumet un milieu réactionnel résultant de la réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration, le milieu réactionnel contenant au moins 10 g de chlorhydrine par kg de milieu réactionnel, à une réaction chimique ultérieure sans traitement intermédiaire.

Mention est également faite de fabrication d'un époxyde comprenant les étapes suivantes :

(a) On fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique de façon à former de la chlorhydrine et des esters de chlorhydrine dans un milieu réactionnel contenant de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'eau, l'agent de chloration et l'acide organique, le milieu réactionnel contenant au moins 10 g de chlorhydrine par kg de milieu réactionnel

(b) On soumet au moins une fraction du milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), fraction qui a la même composition que le milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a)

(c) On ajoute un composé basique à au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a) pour qu'il réagisse au moins partiellement avec la chlorhydrine, les esters de chlorhydrine, l'agent de chloration et l'acide organique de façon à former de l'époxyde et des sels.

Le procédé de fabrication de la chlorhydrine selon l'invention peut être intégré dans un schéma global de fabrication d'un époxyde tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'un époxyde au départ d'une chlorhydrine » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde comprenant au moins une étape de purification de l'époxyde formé, l'époxyde étant au moins en partie fabriqué par un procédé de déshydrochloration d'une chlorhydrine, celle-ci étant au moins en partie fabriquée par un procédé de chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est de préférence le glycérol et la chlorhydrine est de préférence le dichloropropanol.

Lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, le procédé selon l'invention peut être suivi d'une fabrication d'épichlorhydrine par déshydrochloration de dichloropropanol et l'épichlorhdyrine peut entrer dans la fabrication de résines époxy.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, dont la teneur totale en métaux exprimés sous forme d'éléments est supérieure ou égale à 0,1 µg/kg et inférieure ou égale à 1 000 mg/kg, avec un agent de chloration.

2 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel la teneur totale en métaux est inférieure ou égale à 500 mg/kg, et présentant au moins une des caractéristiques suivantes :

- la teneur en fer de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 100 mg/kg
- la teneur en nickel de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg
- la teneur en chrome de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg
- la teneur en cuivre de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg
- la teneur cumulée en plomb, arsenic et cobalt de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 5 mg/kg
- la teneur en titane de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg
- la teneur cumulée en titane, vanadium, étain et tellure de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg

- la teneur cumulée en cadmium et antimoine de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 5 mg/kg

- la teneur en mercure de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 1 mg/kg

- la teneur en zinc de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg

- la teneur cumulée en sélénium et zinc de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 12 mg/kg

- la teneur cumulée en sodium et calcium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 50 mg/kg

- la teneur en aluminium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 10 mg/kg

- la teneur en bismuth de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 5 mg/kg.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, présente une teneur en composés lourds autres que l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et dont la température d'ébullition sous une pression de 1 bar absolu est d'au moins 15 °C supérieure à la température d'ébullition de la chlorhydrine, inférieure ou égale à 50 g/kg.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel les composés lourds sont sélectionnés parmi les acides gras, leurs sels, leurs esters, et les mélanges d'au moins deux d'entre eux.

5 – Procédé selon la revendication 4 dans lequel les acides gras contiennent au moins 12 atomes de carbone.

6 - Procédé selon la revendication 5 dans lequel les acides gras sont sélectionnés parmi l'acide linoléique, l'acide oléique, l'acide linolénique, l'acide palmitique, l'acide stéarique et les mélanges d'au moins deux d'entre eux.

7 – Procédé selon la revendication 6 dans lequel les acides gras sont sélectionnés parmi l'acide linoléique, l'acide oléique, l'acide linolénique et les mélanges d'au moins deux d'entre eux.

8 – Procédé selon la revendication 4 dans lequel les esters sont des mono-, des di-, des triglycérides ou des esters méthyliques d'acides gras.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel la teneur en eau de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 100 g/kg.

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est obtenu par un procédé de trans-estérification au départ de matières premières renouvelables, en présence d'un catalyseur hétérogène.

11 – Procédé selon la revendication 10 dans lequel le catalyseur hétérogène est choisi parmi les oxydes mixtes d'aluminium et de zinc, les oxydes mixtes de zinc et de titane, les oxydes mixtes de zinc, de titane et d'aluminium, et les oxydes mixtes de bismuth et d'aluminium, supportés et non supportés, et le catalyseur hétérogène est mis en œuvre sous la forme d'un lit fixe.

12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans lequel l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est choisi parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol, le chloropropanediol, le glycérol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

13 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel la chlorhydrine est choisie parmi le chloroéthanol, le chloropropanol, le

chloropropanediol, le dichloropropanol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

14 - Procédé selon la revendication 12 ou 13 dans lequel l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est le glycérol et la chlorhydrine est le dichloropropanol.

15 – Procédé selon la revendication 14 suivi d'une fabrication d'épichlorhydrine par déshydrochloration de dichloropropanol

16 – Procédé selon la revendication 15 dans lequel l'épichlorhydrine entre dans la fabrication de résines époxy.

17 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 dans lequel l'agent de chloration contient du chlorure d'hydrogène.

18 - Procédé selon la revendication 17 dans lequel le chlorure d'hydrogène est une combinaison de chlorure d'hydrogène gazeux et d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/062461

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C29/62 C07C31/36
ADD. C07C31/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2005/054167 A (SOLVAY ; KRAFFT, PHILIPPE; GILBEAU, PATRICK; GOSSELIN, BENOIT; CLAESSE) 16 June 2005 (2005-06-16) cited in the application voir tableau de la page 28 claim 24	1-18
X	GIBSON G P: "THE PREPARATION, PROPERTIES AND USES OF GLYCEROL DERIVATIVES. Part III. THE CHLOROHYDRINS" CHEMISTRY AND INDUSTRY, CHEMICAL SOCIETY, LECHWORTH, GB, 1931, pages 949-975, XP009042263 ISSN: 0009-3068 page 972, right-hand column, paragraphs 3,4	1-18

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
9 August 2006	21/08/2006

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Bedel, C

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/062461

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 144 612 A (LYMAN HEINDEL ROY ET AL) 24 January 1939 (1939-01-24) page 2; examples 4,5	1-18
X	GB 14767 A A.D. 1913 (FAIRBROTHER HENRY) 8 January 1914 (1914-01-08) the whole document	1-18
X	WO 2005/021476 A (SPOLEK PRO CHEMICKOU A HUTNI VYROBU, AKCIOVA SPOLECNOST; KUBICEK, PAVE) 10 March 2005 (2005-03-10) cited in the application the whole document	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2006/062461

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005054167 A	16-06-2005	CA 2546683 A1	16-06-2005
		EP 1687248 A1	09-08-2006
US 2144612 A	24-01-1939	NONE	
GB 191314767 A	08-01-1914	NONE	
WO 2005021476 A	10-03-2005	CA 2537131 A1	10-03-2005
		CZ 20032346 A3	13-04-2005
		EP 1663924 A1	07-06-2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2006/062461

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07C29/62 C07C31/36
ADD. C07C31/42

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C07C C07D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela estréalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X,P	WO 2005/054167 A (SOLVAY ; KRAFFT, PHILIPPE; GILBEAU, PATRICK; GOSSELIN, BENOIT; CLAESSE) 16 juin 2005 (2005-06-16) cité dans la demande voir tableau de la page 28 revendication 24 -----	1-18
X	GIBSON G P: "THE PREPARATION, PROPERTIES AND USES OF GLYCEROL DERIVATIVES. Part III. THE CHLOROHYDRINS" CHEMISTRY AND INDUSTRY, CHEMICAL SOCIETY, LECHWORTH, GB, 1931, pages 949-975, XP009042263 ISSN: 0009-3068 page 972, colonne de droite, alinéas 3,4 ----- -/--	1-18

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
9 août 2006	21/08/2006

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bedel, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2006/062461

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2 144 612 A (LYMAN HEINDEL ROY ET AL) 24 janvier 1939 (1939-01-24) page 2; exemples 4,5	1-18
X	GB 14767 A A.D. 1913 (FAIRBROTHER HENRY) 8 janvier 1914 (1914-01-08) le document en entier	1-18
X	WO 2005/021476 A (SPOLEK PRO CHEMICKOU A HUTNI VYROBU, AKCIOVA SPOLECNOST; KUBICEK, PAVE) 10 mars 2005 (2005-03-10) cité dans la demande le document en entier	1-18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2006/062461

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2005054167 A	16-06-2005	CA 2546683 A1	16-06-2005
		EP 1687248 A1	09-08-2006
US 2144612 A	24-01-1939	AUCUN	
GB 191314767 A	08-01-1914	AUCUN	
WO 2005021476 A	10-03-2005	CA 2537131 A1	10-03-2005
		CZ 20032346 A3	13-04-2005
		EP 1663924 A1	07-06-2006