

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 octobre 2006 (12.10.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/106154 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 29/62 (2006.01) C07C 69/62 (2006.01)
C07C 31/36 (2006.01) C07C 31/42 (2006.01)

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

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2006/062463

(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.

(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

(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 re-
çues
— sur requête du déposant, avant l'expiration du délai men-
tionné à l'article 21.2)a)

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

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : GILBEAU,
Patrick [BE/BE]; Chemin de la Fontenelle, 20, B-7090
Braine-le-Comte (BE).

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

(54) Title: CONTINUOUS METHOD FOR MAKING CHLORHYDRINES

(54) Titre : PROCEDE CONTINU DE FABRICATION DE CHLORHYDRINES

(57) Abstract: The invention concerns a continuous method for producing chlorhydrine which consists in reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon ester or a mixture thereof, with a chlorinating agent and an organic acid in a liquid reaction medium whereof the composition in stationary state comprises polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon esters and whereof the sum of the contents expressed in mole of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is higher than 1.1 mole % and not more than 30 mole %, the percentage being relative to the organic part of the liquid reaction medium.

(57) Abrégé : 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.

WO 2006/106154 A1

Procédé continu de fabrication de chlorhydrines

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 n° 60/734659, 60/734627, 60/734657, 60/734658, 60/734635, 60/734634, 60/734637 et
5 60/734636, déposées le 8 novembre 2005 et dont les contenus sont ici incorporés par référence.

La présente invention se rapporte à un procédé continu de fabrication de chlorhydrine.

Les chlorhydrines sont des intermédiaires réactionnels dans la fabrication des époxydes. Le dichloropropanol, par exemple, est un intermédiaire
10 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
15 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
20 gaz naturel ou le charbon, disponibles sur la terre sont limitées.

La demande internationale WO 2006/020234 décrit un procédé de conversion d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou d'un ester de celui-ci en une chlorhydrine. Une composition comprenant au plus 1 %
l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters de l'hydrocarbure
25 aliphatique poly hydroxylé est divulguée. Cette composition est caractéristique d'un procédé non adapté à une opération en continu.

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

L'invention concerne dès lors un procédé continu de production de
30 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

- 2 -

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.

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 sp^3 . 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 sp^3 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 chlorhydrine « 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.

Dans le procédé de production de chlorhydrine selon l'invention, l'acide organique peut être un produit provenant du procédé de fabrication de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé c'est-à-dire une impureté contenue dans 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.

5 Dans le procédé selon l'invention, les esters de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peuvent provenir de la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé et l'acide organique, avant, pendant ou dans les étapes qui suivent la réaction avec l'agent de chloration.

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

15 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
20 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
25 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.

30 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
35 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 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 dans le procédé de l'invention, 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 de production 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 décrit dans la demande de brevet intitulée « Procédé de préparation de chlorhydrine par conversion d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés » 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 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.

Dans le procédé de production 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 un produit brut ou un produit épuré, tels que spécifiquement divulgués 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 production de 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 peut être inférieure ou égale à 5 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 selon l'invention, la teneur en métaux alcalins et/ou alcalino-terreux 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 g/kg, souvent inférieure ou égale à 1 g/kg, plus particulièrement inférieure ou égale à 0,5 g/kg et dans certains cas inférieure ou égale à 0,01 g/kg. La teneur métaux alcalins et/ou alcalino-terreux du glycérol est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, les métaux alcalins sont généralement le lithium, le sodium, le potassium et le césium, souvent le sodium et le potassium, et fréquemment le sodium.

5 Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur en lithium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

10 Dans le procédé selon l'invention, la teneur en sodium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

15 Dans le procédé selon l'invention, la teneur en potassium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

20 Dans le procédé selon l'invention, la teneur en rubidium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

25 Dans le procédé selon l'invention, la teneur en césium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

30 Dans le procédé selon l'invention, les éléments alcalino-terreux sont généralement le magnésium, le calcium, le strontium et le barium, souvent le magnésium et le calcium et fréquemment le calcium.

35

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en magnésium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement
5 inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en calcium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à
10 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en strontium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly
15 hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en barium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly
20 hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

25 Dans le procédé selon l'invention, les métaux alcalins et/ou alcalino-terreux sont généralement présents sous la forme de sels, fréquemment sous la forme de chlorures, de sulfates et de leurs mélanges. Le chlorure de sodium est le plus souvent rencontré.

Dans le procédé de production de chlorhydrine selon l'invention, l'agent de
30 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 production d'une chlorhydrine selon l'invention, l'agent de chloration peut être du chlorure d'hydrogène peut être tel que décrit
35 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
5 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.

10 Dans un mode de réalisation avantageux du procédé de production 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 production de chlorhydrine selon l'invention, le
15 chlorure d'hydrogène peut être une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou du chlorure d'hydrogène de préférence gazeux, issu d'une installation de fabrication de chlorure d'allyle et/ou de fabrication de chlorométhane 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
20 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
25 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.

30 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
35 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,
5 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
10 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
15 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
20 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 production selon l'invention, le chlorure d'hydrogène est une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène et ne comprend pas de chlorure d'hydrogène gazeux.

25 Dans le procédé de production de 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.

30 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.

35 Dans le procédé de production de 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
5 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
10 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
15 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 production de 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,
20 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
25 dérivés de l'acide adipique.

Dans le procédé de production 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
30 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
35 d'un temps de séjour d'au moins 1 h et d'au plus 50 h.

Dans le procédé de production de 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
5 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 chloroéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol, le
10 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 production de chlorhydrine selon l'invention, la
15 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
20 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
25 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.

30 Dans le procédé de production 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 effectuée dans un milieu réactionnel liquide. Le milieu réactionnel liquide peut être mono- ou multiphasique.

- 13 -

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
5 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
10 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
15 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
20 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
25 intermédiaires réactionnels, la monochlorhydrine de glycérol et ses esters et/ou polyesters, les esters et/ou polyesters de glycérol et les esters de dichloropropanol.

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
30 intermédiaire réactionnel.

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
35 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
5 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 production de la chlorhydrine et au cours des étapes de séparation de la chlorhydrine.

10 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, les intermédiaires réactionnels, les produits et les sous-produits de la réaction.

15 Le procédé de fabrication de la chlorhydrine selon l'invention est un procédé continu. Un procédé continu présente généralement une période de fonctionnement, appelée phase transitoire au cours de laquelle, les concentrations des constituants de milieu réactionnel évoluent au cours du temps puis une période de fonctionnement, appelée état stationnaire, au cours de laquelle les
20 concentrations des constituants de milieu réactionnel n'évoluent quasiment plus au cours du temps.

Dans le procédé continu de production de chlorhydrine selon l'invention, le milieu réactionnel liquide présente une composition à l'état stationnaire qui comprend de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters de
25 l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dont la somme des teneurs exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est supérieure à 1,1 % en mole et inférieure ou égale à 30 %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide. Cette somme est souvent supérieure à 2,0 % en mole et fréquemment supérieure ou égale à 5 % en mole. Cette somme
30 est souvent inférieure ou égale à 25 % en mole du milieu réactionnel liquide, fréquemment inférieure ou égale à 15 % en mole et en particulier inférieure ou égale à 10 % en mole.

La partie organique du milieu réactionnel liquide consiste en l'ensemble des composés organiques du milieu réactionnel liquide c'est-à-dire les composés
35 dont la molécule contient au moins 1 atome de carbone.

Dans le procédé continu de production de chlorhydrine selon l'invention, le milieu réactionnel liquide présente une composition à l'état stationnaire qui comprend de la chlorhydrine et des esters de chlorhydrine dont la somme des teneurs exprimée en mole de chlorhydrine est supérieure ou égale à 10 mol % et inférieure ou égale à 98 mol %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide. Cette somme est souvent supérieure ou égale à 15 % en mole et fréquemment supérieure ou égale à 25 % en mole. Cette somme de ces teneurs moyennes est souvent inférieure ou égale à 80 % en mole, fréquemment inférieure ou égale à 75 % en mole, en particulier inférieure ou égale à 65 % en mole et plus spécifiquement inférieure ou égale à 55 % en mole.

Dans le procédé continu de production de chlorhydrine selon l'invention, le milieu réactionnel présente une composition à l'état stationnaire qui contient des oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters des oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dont la somme des teneurs exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est supérieure ou égale à 0,1 mol % et inférieure ou égale à 20 mol %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide. Cette somme est souvent supérieure ou égale à 1 % en mole et en particulier supérieure ou égale à 5 % en mole. Cette somme est souvent inférieure ou égale à 15 % en mole du milieu réactionnel liquide, fréquemment inférieure ou égale à 10 % en mole et en particulier inférieure ou égale à 8 % en mole.

Dans le procédé continu de production de chlorhydrine selon l'invention, la chlorhydrine peut être un mélange de monochlorhydrine et de dichlorhydrine. La chlorhydrine est de préférence un mélange de monochloropropanediol et de dichloropropanol.

Dans le procédé continu de production de chlorhydrine selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est un mélange de mono- et de dichlorhydrine, la composition du milieu réactionnel liquide à l'état stationnaire contient de la monochlorhydrine et des esters de monochlorhydrine dont la somme des teneurs exprimée en mole de monochlorhydrine est supérieure ou égale à 11 mol % et inférieure ou égale à 85 mol %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide. Cette somme est fréquemment supérieure ou égale à 15 % en mole et en particulier supérieure ou égale à 25 % en mole. Cette somme est souvent inférieure ou égale à 75 % en mole du milieu

réactionnel liquide, fréquemment inférieure ou égale à 60 % en mole et en particulier inférieure ou égale à 45 % en mole.

Dans le procédé continu de production de chlorhydrine selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est un mélange de mono- et de dichlorhydrine, la
5 composition du milieu réactionnel liquide à l'état stationnaire contient de la dichlorhydrine et des esters de dichlorhydrine dont la somme des teneurs exprimée en mole de dichlorhydrine est supérieure ou égale à 0,5 % mol et inférieure ou égale à 79 %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide. Cette somme est souvent supérieure ou égale à 1 %
10 en mole de dichlorhydrine et de ses esters, et fréquemment supérieure ou égale à 5 % en mole. Cette somme est souvent inférieure ou égale à 55 % en mole du milieu réactionnel liquide, fréquemment inférieure ou égale à 45 % en mole et en particulier inférieure ou égale à 35 % en mole.

Dans le procédé continu de production de chlorhydrine selon l'invention,
15 les esters peuvent provenir de la réaction entre la chlorhydrine, le glycérol, les oligomères chlorés de l'hydrocarbure poly hydroxylé et l'acide organique au cours de l'étape de production de la chlorhydrine. L'acide organique est tel que défini ci-dessus.

L'invention concerne également une composition liquide comprenant une
20 chlorhydrine, des esters de chlorhydrine, un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, des esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, des oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters des oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et dans lequel :

- 25 (a) la somme des teneurs de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dans la partie organique de la composition liquide, est supérieure à 1,1 mol % et inférieure ou égale à 30 mol % de la composition liquide
- 30 (b) la somme des teneurs de la chlorhydrine et des esters de chlorhydrine, exprimée en mole de chlorhydrine dans la partie organique de la composition liquide, est supérieure ou égale à 10 mol % et inférieure à 98 mol % de la composition liquide
- (c) la somme des teneurs des oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique
35 poly hydroxylé et des esters des oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique

poly hydroxylé dans la partie organique de la composition liquide, est supérieure ou égale à 0,1 mol % et inférieure à 20 mol % de la composition liquide.

L'invention concerne également une composition comprenant du
5 1,3-dichloropropane-2-ol et du 2,3-dichloropropane-1-ol et présentant une teneur totale en 1,3-dichloropropane-2-ol et 2,3-dichloropropane-1-ol rapportée à la partie organique, supérieure ou égale à 800 g/kg.

La partie organique est définie comme ci-dessus.

Cette composition liquide peut contenir de l'eau et du chlorure
10 d'hydrogène.

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
15 sont ceux mentionnés ci-dessus et comprennent les réactifs non consommés, les impuretés présentes dans les réactifs, le catalyseur, le solvant, 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
20 minimisant les pertes en agent de chloration suivie d'une séparation de la chlorhydrine par décantation.

Dans le procédé de production d'une chlorhydrine selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel, peut être effectuée selon des modes tels que décrits dans la demande de brevet
25 EP 05104321.4 déposée au nom de SOLVAY SA le 20/05/2005 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
30 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, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, utilisé contient au moins un sel métallique solide ou dissous, le procédé
35 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, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un 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, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, 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

chlorhydrique 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 chlorhydrique selon l'invention, la séparation de la chlorhydrique et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, de l'ester
5 d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de conversion d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés en chlorhydriques » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande et dont
10 les contenus sont ici incorporés par référence. Mention particulière est faite d'un procédé de préparation d'une chlorhydrique 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
15 chlorhydrique, des esters de chlorhydrique 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 chlorhydrique et en esters de chlorhydrique.
- (c) On soumet au moins une fraction de la partie obtenue à l'étape (b) à une
20 opération de séparation en présence d'au moins un additif de façon à obtenir une portion concentrée en chlorhydrique et en esters de chlorhydrique et qui contient moins de 40 % en poids d'eau.

L'opération de séparation est plus particulièrement une décantation.

Dans le procédé de production de la chlorhydrique selon l'invention, la
25 séparation et le traitement des autres composés du milieu réactionnel peuvent être effectués selon des modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrique 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
30 sous-produits de la réaction à une oxydation à haute température.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrique comprenant les étapes suivantes (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, dont la teneur en métaux alcalins et/ou
35 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 chlorhydrique

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 monochloropropanol, 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 monochloroéthanol, 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 monochloropropanediol, celui-ci est généralement obtenu sous la forme d'un mélange de composés comprenant les isomères de 1-chloropropane-2,3-diol et de 2-chloropropane-1,3-diol. 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 chloropropanediol, 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-2,3-diol et 2-chloropropane-1,3-diol 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 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. 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.

L'invention concerne également une composition comprenant du 1,3-dichloropropane-2-ol et du 2,3-dichloropropane-1-ol et d'autres composés organiques et présentant une teneur totale en 1,3-dichloropropane-2-ol et 2,3-dichloropropane-1-ol rapportée à la teneur totale en composés organiques supérieure ou égale à 800 g/kg. Cette teneur est souvent supérieure ou égale à

850 g/kg, fréquemment supérieure ou égale à 900 g/kg, en particulier supérieure ou égale à 950 g/kg, spécifiquement supérieure ou égale à 975 g/kg et de façon toute particulière supérieure ou égale à 985 g/kg. Cette composition peut également contenir de l'eau et du chlorure d'hydrogène.

5 La chlorhydrine obtenue dans le procédé selon l'invention 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
10 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
15 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
20 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.

25 La chlorhydrine obtenue dans le procédé selon l'invention 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
30 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,
35 l'épichlorhydrine et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

- 24 -

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
5 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
10 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
15 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
20 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
25 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.

30 Le procédé de production 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.

35 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

- 25 -

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.

5 Dans le procédé selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé 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
10 déshydrochloration de dichloropropanol et l'épichlorhydrine peut entrer dans la fabrication de résines époxy.

L'exemple ci-après entend illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

Exemple unique

L'exemple selon l'invention a été réalisé dans une installation schématisée
15 dans la figure 1. Un réacteur équipé d'un dispositif d'agitation (4) a été alimenté en continu par un flux de 20 kg/h de glycérine (1) et par un flux de 47,2 kg/h d'acide chlorhydrique concentré à 33% (2). L'acide adipique servant de catalyseur est introduit dans le réacteur par la ligne (3). Le réacteur a fonctionné à la température de 125°C et à pression atmosphérique avec un volume de
20 liquide réactionnel de 625 L. Une colonne de distillation (6) a été alimentée via la ligne (5) avec des vapeurs produites dans le réacteur (4). Un flux a été soutiré de la colonne (6) via la ligne (7) et a été introduit dans un condenseur (8). Le flux issu du condenseur (8) a été introduit via la ligne (9) dans un décanteur (10) dans lequel on a séparé des phases aqueuses et organiques. Une fraction de la
25 phase aqueuse séparée a été recyclée via la ligne (11) au sommet de la colonne (6) pour maintenir un reflux suffisant pour la séparation. Les composés moins volatils ont été condensés dans la colonne et ont été recyclés au réacteur (4) via la ligne (12). La production de dichloropropanol a consisté en une phase aqueuse saturée en dichloropropanol soutirée par la ligne (13) et une
30 phase organique saturée en eau soutirée par la ligne (14). La production globale de dichloropropanol qui contient un peu de chlorure d'hydrogène a affiché une pureté organique de 99,6% en poids.

Une fraction du mélange réactionnel a été régulièrement soutirée par la ligne (15) de manière à garder un volume de liquide constant dans le réacteur (4).
35 La teneur stationnaire globale en catalyseur a été de 1,87 mol de fonctions acide faible et ester associées à l'acide adipique par kg de mélange réactionnel.

- 26 -

La partie organique des constituants du mélange réactionnel comprend 35,5 mol% de dichloropropanols et de leurs esters, 48,5 mol% de monochloropropanediols et de leurs esters, 5,5 mol% de glycérol et ses esters, 9,1 mol% de diglycérols et de diglycérols chlorés et 1,4 mol% d'acide

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

1 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
5 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
10 étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide.

2 Procédé selon la revendication 1 dans lequel la composition du milieu réactionnel liquide à l'état stationnaire contient de la chlorhydrine et des esters de chlorhydrine dont la somme des teneurs exprimée en mole de chlorhydrine est supérieure ou égale à 10 mol % et inférieure ou égale à 98 mol %, le pourcentage
15 étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide.

3 Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la composition du milieu réactionnel liquide à l'état stationnaire contient des oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters des oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dont la somme des teneurs
20 exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est supérieure ou égale à 0,1 mol % et inférieure ou égale à 20 mol %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide..

4 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel la chlorhydrine est un mélange de mono- et de dichlorhydrine.

25 5 Procédé selon la revendication 4 dans lequel la composition du milieu réactionnel liquide à l'état stationnaire contient de la monochlorhydrine et d'esters de monochlorhydrine dont la somme des teneurs exprimée en mole de monochlorhydrine est supérieure ou égale à 11 mol % et inférieure ou égale à 85 mol %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu
30 réactionnel liquide.

6 Procédé selon la revendication 4 ou 5 dans lequel la composition du milieu réactionnel liquide à l'état stationnaire contient de la dichlorhydrine et

d'esters de dichlorhydrine dont la somme des teneurs exprimée en mole de dichlorhydrine est supérieure ou égale à 0,5 % mol et inférieure ou égale à 79 % en mole, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide.

5 7 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou le mélange d'entre eux, est obtenu au départ de matières premières renouvelables.

10 8 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel l'agent de chloration 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.

15 9 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel l'acide organique est une impureté contenue dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou le mélange d'entre eux.

10 10 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel l'acide organique est utilisé comme catalyseur de la réaction de chloration.

20 11 Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 10 dans lequel les esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de la chlorhydrine et des oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé résultent de réactions entre l'acide organique et l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, la chlorhydrine et les oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé.

25 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.

30 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.

- 29 -

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

5 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.

10 17 Composition liquide comprenant une chlorhydrine, des esters de chlorhydrine, un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, des esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, des oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters des oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et dans lequel :

15 (a) la somme des teneurs de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, dans la partie organique de la composition liquide, est supérieure à 1,1 mol % et inférieure ou égale à 30 mol %

20 (b) la somme des teneurs de la chlorhydrine et des esters de chlorhydrine, exprimée en mole de chlorhydrine, dans la partie organique de la composition liquide, est supérieure ou égale à 10 mol % et inférieure à 98 mol %

25 (c) La somme des teneurs des oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters des oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, dans la partie organique de la composition liquide, est supérieure ou égale à 0,1 mol % et inférieure à 20 mol %.

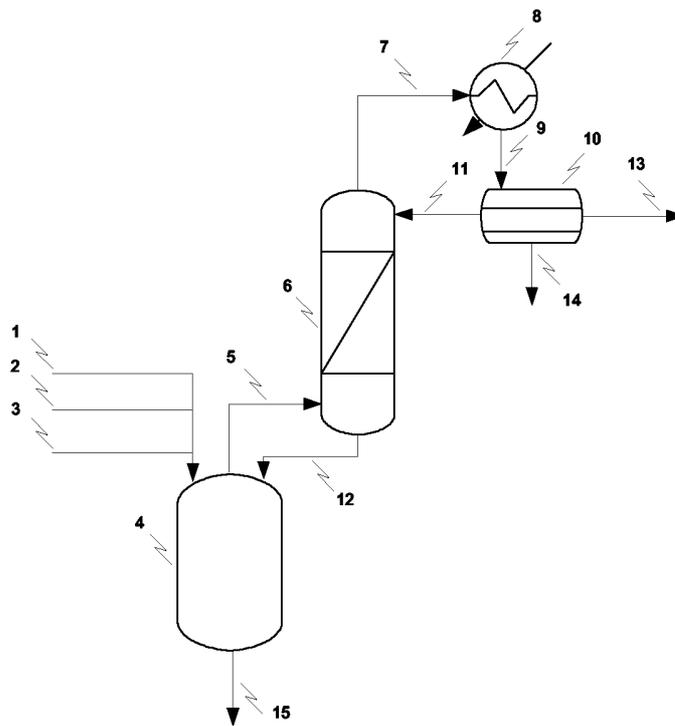
30 18 Composition comprenant du 1,3-dichloropropane-2-ol et du 2,3-dichloropropane-1-ol et présentant une teneur totale en 1,3-dichloropropane-2-ol et 2,3-dichloropropane-1-ol rapportée à la partie organique, supérieure ou égale à 800 g/kg.

- 30 -

19 Composition selon la revendication 18 comprenant de l'eau et du chlorure d'hydrogène.

20 Composition selon la revendication 18 ou 19 dans laquelle la teneur en 2,3-dichloropropane-1-ol rapportée à la somme des teneurs en 1,3-dichloro-
5 propane-2-ol et 2,3-dichloropropane-1-ol est inférieure ou égale à 20 % en poids.

Figure 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/062463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07C29/62 C07C31/36 C07C69/62
 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 page 26 - page 27; examples 3-11 page 28; tables -----	1-20
A	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 ----- -/--	1-20

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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.
- *Z* document member of the same patent family

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

Name and mailing address of the ISA/ 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	Authorized officer Bedel, C
---	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/062463

C(Continuation), DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 144 612 A (LYMAN HEINDEL ROY ET AL) 24 January 1939 (1939-01-24) page 2; examples 4,5 -----	1-20
A	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 -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2006/062463

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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2006/062463

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07C29/62 C07C31/36 C07C69/62
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 est réalisable, 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 page 26 - page 27; exemples 3-11 page 28; tableaux	1-20
A	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 ----- -/--	1-20

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

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'appartenant 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'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention 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
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 août 2006

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/08/2006

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

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

Fonctionnaire autorisé

Bedel, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2006/062463

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2 144 612 A (LYMAN HEINDEL ROY ET AL) 24 janvier 1939 (1939-01-24) page 2; exemples 4,5 -----	1-20
A	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 -----	1-20

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2006/062463

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 EP 1687248 A1	16-06-2005 09-08-2006
US 2144612 A	24-01-1939	AUCUN	
WO 2005021476 A	10-03-2005	CA 2537131 A1 CZ 20032346 A3 EP 1663924 A1	10-03-2005 13-04-2005 07-06-2006