

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑰

N° 80 17132

⑤④ Procédé pour la préparation d'alkylèneglycols vicinaux.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. 3). C 07 C 31/20.

②② Date de dépôt..... 1^{er} août 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : RFA, 4 août 1979, n° P 29 31 753.1.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 8 du 20-2-1981.

⑦① Déposant : Société dite : AKZO NV, résidant aux Pays-Bas.

⑦② Invention de : Hilde Kersten et Gerhard Meyer.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Bureau D. A. Casalonga,
8, av. Percier, 75008 Paris.

Procédé pour la préparation d'alkylèneglycols vicinaux.

La présente invention concerne un procédé pour la préparation d'alkylèneglycols vicinaux non-terminaux et terminaux, comportant 6 à 24 atomes de carbone, par hydrolyse d'un époxyalcane approprié à des températures et sous des pressions élevées.

Selon les procédés connus de l'art antérieur, les oxydes d'alkylène sont chauffés avec un grand excès d'eau en présence d'un catalyseur. L'excès d'eau empêche en effet la formation non désirée de dialkylèneglycols, trialkylèneglycols et polyalkylèneglycols, mais a l'inconvénient par ailleurs de ne conduire qu'à des solutions d'alkylèneglycols diluées. Pour la préparation industrielle de glycols vicinaux, ces procédés sont moins appropriés parce que la préparation de solutions de glycols diluées nécessite beaucoup d'énergie et une grosse dépense en appareils. En outre, les rendements n'atteignent qu'environ 90 % de la théorie même avec des durées de réaction relativement longues.

On connaît également de nouveaux procédés dans lesquels des rendements d'environ 97 % sont obtenus sans ou avec un léger excès d'eau.

Selon un procédé décrit dans la demande de brevet allemande à l'inspection publique n° 17 93 247, les oxydes d'alkylène, en particulier l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène, sont hydrolysés en présence de gaz carbonique sous une pression de 10 à 180 bars, à une température de 80° à 220°C, en utilisant un halogénure de métal alcalin ou un composé d'ammonium quaternaire comme catalyseur. Dans ce cas, à partir de l'oxyde d'alkylène, de l'eau et du gaz carbonique, il se forme tout d'abord un carbonate d'alkylène qui, ensuite, donne avec l'eau, le glycol vicinal souhaité par départ de gaz carbonique. De préférence, l'hydrolyse est effectuée en présence de composés basiques, par exemple de carbonates, bicarbonates ou d'hydroxydes de métaux alcalins pour diminuer la formation de dialkylèneglycols et accélérer le procédé. Dans ce nouveau procédé, l'inconvénient d'avoir des durées de réaction relativement longues n'est pas surmonté. Ce

procédé présente également l'inconvénient du fait que les catalyseurs nécessaires ne peuvent pas être séparés du produit de la réaction sans laisser de résidu. La teneur en halogénure des glycols obtenus est si élevée, que ceux-ci ne sont pas appropriés pour certains domaines d'utilisation. A l'exception de cela, ce procédé connu met en oeuvre des époxydes supérieurs insolubles dans l'eau et donne également des rendements peu avantageux car la réaction a lieu en phase hétérogène. Pour cette raison, également dans ce cas, on ne peut pas envisager une transformation en continu des oxydes d'alkylène supérieurs. Un procédé amélioré spécialement pour la préparation de l'éthylèneglycol est décrit dans la demande de brevet allemande à l'inspection publique n° 21 41 470. Comme catalyseurs, à la place des composés halogénés, on utilise des sels alcalins d'acides monocarboxyliques ou dicarboxyliques aliphatiques, alicycliques, ou bien aromatiques monocycliques ou polycycliques, ainsi que les sels alcalins des acides hydroxycarboxyliques aliphatiques ou aromatiques. De ce fait, une amélioration de la qualité du glycol est obtenue.

Pour la préparation des glycols vicinaux non-terminaux, terminaux et cycliques, comportant 8 à 30 atomes de carbone, on connaît un procédé d'après les demandes de brevet allemandes à l'inspection publique n° 21 09 753 et 22 03 806, dans lequel les époxydes insolubles dans l'eau sont dissociés en présence de composés à réaction alcaline, en agitant énergiquement, à des températures de 150° à 300°C et sous des pressions réglées à cet effet d'environ 30 à 60 bars. Comme composés à réaction alcaline, on utilise dans ce procédé des hydroxydes alcalins. L'inconvénient de ce procédé est dû au fait que dans ce cas, également, la réaction a lieu en phase hétérogène et de ce fait une agitation énergique du mélange réactionnel est nécessaire. Etant donné, en outre, que des durées de réaction allant d'1/2 heure à 2 heures sont nécessaires, ce procédé n'est pas non plus approprié pour la préparation industrielle en continu des glycols vicinaux supérieurs.

De plus, un procédé pour la préparation des glycols vicinaux est décrit dans la demande de brevet allemande à

l'inspection publique n° 22 56 907, dans lequel l'hydrolyse est effectuée avec des solutions aqueuses de sels d'acides monocarboxyliques et/ou d'acides polycarboxyliques aliphatiques, à des températures supérieures à 100°C, de préférence entre 200° et 300°C, éventuellement en présence d'unisseurs. L'hydrolyse s'effectue dans des solutions de sels ayant des concentrations de 1 à 20% en poids, de préférence de 2 à 5% en poids. Les unisseurs, de préférence une cétone ou un éther cyclique, solubles dans l'eau, en particulier l'acétone, le dioxanne et/ou le dioxolane, sont utilisés à raison de 0,5 à 2 parties en poids par partie pondérale d'époxyde. En effet, avec ce procédé, on obtient des rendements en partie très bons et des durées de réaction courtes, mais dans ce procédé, il faut également agiter le mélange réactionnel. L'inconvénient pour ce procédé est également dû au fait qu'il nécessite des matières auxiliaires relativement chères.

Les auteurs de la présente invention ont maintenant découvert d'une façon tout à fait surprenante qu'on obtient des glycols vicinaux supérieurs avec des rendements très élevés même sans utiliser de catalyseurs et d'unisseurs chers ainsi que sans agitation mécanique du mélange réactionnel avec des durées de réaction courtes.

La présente invention a pour objet de fournir un procédé pour la préparation d'alkylèneglycols vicinaux par hydrolyse d'un époxy-alcane, comportant 6 à 24 atomes de carbone, avec de l'eau, à des températures et sous des pressions élevées, en présence de CO₂ et d'un catalyseur basique, procédé qui est caractérisé par le fait que l'hydrolyse est effectuée à des températures de 200° à 350°C et sous une pression de CO₂ de 100 à 300 bars.

Le procédé conforme à la présente invention est utilisable aussi bien pour des époxy-alcane non-terminaux que pour des époxy-alcane terminaux. Les composés de départ peuvent contenir un ou plusieurs groupes époxy. Les restes hydrocarbonés peuvent être également ramifiés et/ou porter des substituants inertes comme par exemple des atomes d'halogène, des groupes éther, carboxyle ou bien des restes hétérocycliques. On peut également utiliser les mélanges

d'époxydes obtenus au cours de l'époxydation des oléfines.

Comme exemples d'époxydes appropriés, on peut citer le

1,2-époxy-hexane, le 1,2-époxy-octane, le 3,4-époxy-octane,

le 1,2-époxydodécane, le 1,2-époxy-hexadécane, le 1,2-époxy-

5 octadécane, le 1,2-époxy-heptadécane, le 1,2,7,8-di-époxy-

octane ainsi que des mélanges de ces époxy-alcanes comme par

exemple les mélanges de 1,2-époxydes en C₁₅ - C₁₆ ou C₁₅ - C₁₈.

Comme catalyseurs basiques, sont appropriés les composés
suivants : carbonates, bicarbonates et hydroxydes de métaux

10 alcalins et alcalino-terreux, de préférence ceux des métaux

sodium et potassium. De préférence, le carbonate de sodium et

le bicarbonate de sodium sont utilisés. Le catalyseur basique

est utilisé à raison de 0,1 à 5 % en poids, de préférence de

0,1 à 2 % en poids, rapporté au mélange d'oxyde d'alkylène

15 et d'eau.

La quantité d'eau nécessaire pour l'hydrolyse n'est pas
critique dans le procédé conforme à la présente invention.

Par suite de sa teneur en gaz carbonique, le mélange réaction-
nel forme une phase homogène dans les conditions de la réaction.

20 Dans le cas des alkylèneglycols avec 8 atomes de carbone, le

mélange réactionnel se dissocie en deux phases facilement

séparables l'une de l'autre après le départ du gaz carbonique.

La phase aqueuse, qui contient le catalyseur basique, peut

être recyclée éventuellement après un processus d'extraction

25 avec de l'éther.

La température d'hydrolyse s'élève au moins à 200°C.

De préférence, elle est comprise entre 250° et 280°C. Les tem-

pératures d'hydrolyse supérieures à 350°C sont à éviter pour

des raisons économiques et à cause des réactions secondaires

30 et des réactions de décomposition des réactifs.

Selon la présente invention, il est essentiel que l'hy-

drolyse soit effectuée sous une pression de CO₂ relativement

élevée allant de 100 à 300 bars. Il s'est révélé notamment

que, dans ces conditions, une homogénéisation du mélange

35 réactionnel a lieu et que dans ce cas, d'une façon tout à fait

inattendue, on obtient une augmentation importante de la

vitesse de réaction et de la sélectivité. Tandis que dans les

procédés connus, des durées de réaction d'une demi-heure à

deux heures sont nécessaires, dans le procédé conforme à la

présente invention, la réaction est déjà terminée au bout de quelques minutes. En général, les durées de réaction sont comprises entre 5 et 30 minutes. Dans ce cas, on peut obtenir des taux de transformation de l'époxyde pratiquement quantitatifs et des sélectivités de 98 à 100 % pour le glycol.

Un autre avantage important du procédé de la présente invention repose sur le fait qu'il n'est pas nécessaire d'agiter continuellement le mélange réactionnel. Ainsi, la réalisation du procédé conforme à la présente invention s'effectue d'une façon bien plus simple que pour les procédés connus. En outre, étant donné que les durées de réaction sont très courtes, il est alors possible, lors de l'utilisation du procédé conforme à la présente invention, d'effectuer l'hydrolyse d'époxy-alcanes supérieurs insolubles dans l'eau pour avoir les glycols vicinaux correspondants, à présent d'une façon industrielle même en continu, par exemple dans un réacteur tubulaire.

La réalisation du procédé conforme à la présente invention selon un mode opératoire en discontinu s'effectue avantageusement de la façon suivante : l'époxy-alcane, l'eau et le catalyseur basique sont placés dans un réacteur sous pression et le CO_2 est introduit en une quantité suffisante pour que la pression souhaitée du CO_2 s'établisse une fois atteinte la température souhaitée pour la réaction. Dans la réalisation en continu du procédé conforme à la présente invention, on fait passer par exemple le mélange d'époxy-alcane, d'eau et de catalyseur basique à travers un réacteur tubulaire, en même temps que le CO_2 , dans les conditions mentionnées.

L'alkylèneglycol vicinal est obtenu après la séparation du gaz carbonique et de la phase aqueuse. Les alkylèneglycols solubles dans l'eau comme l'hexanediol-1,2 et les constituants dissous dans l'eau sont séparés de la phase aqueuse par une extraction avec l'éther.

Le procédé conforme à la présente invention se différencie des procédés connus non seulement par des rendements et des sélectivités élevés et des vitesses de réaction plus grandes, mais également par la pureté des produits obtenus.

Les glycols vicinaux supérieurs représentent des substances précieuses qui sont utilisées dans l'industrie comme produits intermédiaires pour des synthèses organiques servant à la préparation de lubrifiants, de bases pour pommades, d'enduits, de plastifiants et de stabilisants de mousse.

La présente invention est illustrée par les exemples descriptifs et non limitatifs ci-après.

EXEMPLES 1 à 7

Dans un autoclave en acier inoxydable, on place tout d'abord le composé époxy avec 3 à 5 fois son poids d'une solution de carbonate de sodium ou de bicarbonate de sodium à 5 %.

Après avoir fermé l'autoclave, le CO_2 est introduit sous pression de manière à ce qu'à la température souhaitée la pression indiquée dans le tableau ci-après soit obtenue.

Ainsi, par exemple, dans un autoclave de Thiedig, de 100 ml, après avoir chargé 5 g de 1,2-époxydécane, 5 ml d'une solution à 5% de NaHCO_3 et 20 g de CO_2 , à $250^\circ\text{-}260^\circ\text{C}$, une pression de 131,7 bars est obtenue. En utilisant un autoclave à agitateur élévateur de 2 litres, il prend naissance à 250°C une pression de 243,1 bars après avoir ajouté 180 g de 1,2-époxy-octadécane, 750 ml d'une solution à 5 % de NaHCO_3 et 450 g de CO_2 .

On chauffe alors aux températures indiquées dans le tableau, on laisse réagir le tout pendant les temps mentionnés dans le tableau, on refroidit à environ 100°C et on commence à détendre la pression du CO_2 jusqu'à la pression normale en continuant de refroidir à la température ordinaire. Ensuite, les deux couches de chaque essai sont séparées et la phase aqueuse est extraite éventuellement avec l'éther. Sans procéder à une autre purification, les produits obtenus de cette façon ont une pureté de 94 % (déterminé par le procédé de dosage des diols avec HIO_4). On obtient une pureté plus élevée par recristallisation dans le n-hexane.

Exemple N°	Composé de départ	Rapport pondéral Epoxyde: H ₂ O	Tempé- rature de la réaction (°C)	Pression à la tem- pérature de la réaction (bars)	Durée de la réac- tion (min)	Trans- formation (%)	Sélec- tivité (%)	P.F. °C de l'alkylène- glycol brut
1	1,2-époxy- hexane	1 : 3,5	250	121,6	15	100	94	non déterminé
2	1,2-époxy- décane	1 : 5	250	131,7	15	100	97	45-46
3	1,2-époxy- dodécane	1 : 4,2	250	121,6	20	98	98	58-60
4	1,2-époxy- octadécane	1 : 4,2	270	243,1	25	97	94	76-77
5	1,2-époxy eicosane	1 : 5	285	273,5	25	96	94	82-83
6	Mélange d'époxy- hexadécanes non terminaux	1 : 5	250	222,9	15	100	92	non déterminé
7	Epoxy-oléate de sodium	1 : 5	225	160	15	100	93	93-94

L'essai n° 7 a été acidifié avec des acides minéraux avant de séparer les phases.

Non déterminé. Concerne les produits qui se cristallisent mal.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la préparation d'alkylèneglycols vicinaux par hydrolyse d'un époxy-alcane, comportant 6 à 24
5 atomes de carbone, avec de l'eau, à température élevée et sous pression élevée en présence de CO_2 et d'un catalyseur basique, ce procédé étant caractérisé par le fait qu'on effectue l'hydrolyse à des températures allant de 200° à 350°C et sous des pressions de CO_2 allant de 100 à 300 bars.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la température de la réaction va de 250° à 280°C .