

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 489 818

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 16828

(54) Procédé de production d'hypohalogénite d'alcoyle tertiaire.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 71/00.

(22) Date de dépôt..... 4 septembre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 8 septembre 1980, n° 185.337.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 10 du 12-3-1982.

(71) Déposant : THE LUMMUS COMPANY, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Joon Taek Kwon.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin et Schrimpf,
26, av. Kléber, 75116 Paris.

L'invention concerne un procédé de production d'hypohalogénite d'alcoyle tertiaire et plus particulièrement d'hypochlorites d'alcoyle tertiaire.

La production d'hypohalogénite d'alcoyle tertiaire et en particulier d'hypochlorites d'alcoyle tertiaire, par réaction de chlore, d'une base aqueuse et d'un alcanol tertiaire est connue en général ; voir à ce sujet les brevets des E.U.A. n° 1 938 175 et n° 3 149 140.

Le brevet des E.U.A. n° 4 008 133 décrit la production d'un hypochlorite d'alcoyle tertiaire par réaction de chlore, d'une base aqueuse et d'un alcanol tertiaire, utilisé dans un procédé de production d'oxydes d'oléfine, dans lequel on emploie l'hypochlorite d'alcoyle tertiaire pour obtenir la chlorhydrine à partir de l'oléfine, la chlorhydrine étant ultérieurement saponifiée en oxyde d'oléfine.

La réaction de production d'hypohalogénite d'alcoyle tertiaire est une réaction hautement exothermique, et en conséquence, il est nécessaire de régler la température de la réaction afin d'éviter une production de chaleur exothermique incontrôlée, dont il pourrait résulter une explosion due à l'instabilité thermique des hypohalogénites d'alcoyle tertiaire.

La présente invention a pour objet un nouveau procédé amélioré de production d'hypohalogénite d'alcoyle tertiaire.

Selon l'invention, on produit un hypohalogénite d'alcoyle tertiaire par réaction d'un alcanol tertiaire avec (1) un halogène et une base inorganique aqueuse, et/ou (2) une base inorganique aqueuse préhalogénée, la réaction étant effectuée dans un réacteur à boucle de recirculation à mélange en retour

élevé, à une température n'excédant pas 100°C et un taux de recirculation d'au moins 5:1. Dans ces conditions, il est possible d'empêcher une chaleur exothermique incontrôlée et d'obtenir l'hypohalogénite d'alcoyle tertiaire dans une durée de réaction n'excédant pas 5 minutes.

Plus particulièrement, on obtient l'hypohalogénite d'alcoyle tertiaire dans une boucle de réacteur fonctionnant à un taux élevé de mélange en retour et à une vitesse permettant d'effectuer un mélange uniforme du mélange réactionnel à travers le réacteur; c'est-à-dire qu'il se produit pratiquement aucune séparation du gaz, de l'hypochlorite et des phases aqueuses en régimes de flux séparés. On évacue la chaleur de réaction exothermique par refroidissement convenable de la boucle du réacteur, par exemple, dans un bain à température constante ou par l'emploi d'un liquide circulant dans une enveloppe externe. Avec un taux de recirculation d'au moins 5:1, comme mentionné ci-dessus, il est possible d'évacuer effectivement la chaleur de la réaction exothermique, pour régler la température à une valeur inférieure à 100°C, et permettre d'utiliser des durées de réaction n'excédant pas 5 minutes.

On règle la température de la réaction à une valeur n'excédant pas 100°C , de préférence non supérieure à 80°C, et elle est en général de l'ordre de 0°C à 60°C, de préférence de 30°C à 50°C. La pression de la réaction peut varier de 0 à $3,5 \times 10^5$ Pa, et elle est de préférence de l'ordre de $0,35 \times 10^5$ à $1,40 \times 10^5$ Pa. Le taux de recirculation est d'au moins 5:1 et, en général, il ne dépasse pas 60:1. Dans la plupart des cas, il est de préférence de 10:1 à 40:1. Le taux de recirculation est exprimé en volume, par rap-

port à la charge totale.

Bien que l'invention s'applique en général à la production d'hypohalogénite d'alcoyle tertiaire, comprenant les hypochlorites, hypobromites et hypo-iodites, elle convient particulièrement à la production des hypochlorites, et, de préférence, des hypochlorites de butyle tertiaire ou d'amyle tertiaire. La description qui suit concerne la production de l'hypochlorite de butyle tertiaire, elle s'applique néanmoins aussi à la production d'autres hypohalogénites.

La base inorganique aqueuse est en général un hydroxyde d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, les hydroxydes de sodium, potassium et calcium étant préférés. Le rapport molaire du chlore à l'alcanol tertiaire est généralement de l'ordre de 0,8:1 à 2,0:1, et, de préférence, de l'ordre de 1,00:1 à 1,10:1. Le rapport de la base à l'alcanol tertiaire est en général de l'ordre de 0,8:1 à 1,2:1, et, de préférence, de 1,00:1 à 1,02:1.

Selon la présente invention, la base aqueuse peut être pré-chlorée pour produire l'hypochlorite alcalin, et on introduit la base aqueuse pré-chlorée dans le réacteur à boucle pour la réaction avec l'alcanol tertiaire. On peut donc, selon l'invention, produire l'hypochlorite soit en faisant réagir directement le chlore, une base inorganique aqueuse et un alcanol tertiaire, soit en faisant réagir l'alcanol tertiaire avec une base aqueuse pré-chlorée.

L'invention convient particulièrement à un procédé de production d'oxyde d'oléfine selon lequel on produit un hypochlorite d'alcoyle tertiaire que l'on fait ensuite réagir avec l'oléfine, comme décrit, par exemple, dans le brevet des E.U.A. n° 4 008 133.

Selon ce procédé, un électrolyte aqueux, provenant du compartiment cathodique d'une cellule d'électrolyse de production de chlore, qui contient de la soude et du chlorure de sodium, est introduit dans le réacteur à boucle, à haut mélange en retour par recirculation, en même temps que le chlore produit dans la cellule et que l'alcanol tertiaire, pour obtenir un hypochlorite d'alcoyle tertiaire, comme précédemment décrit. Selon une variante, tout ou une portion d'un tel électrolyte peut être pré-chloré par du chlore de la cellule, et on introduit l'électrolyte aqueux pré-chloré dans le réacteur à boucle en même temps que l'alcanol tertiaire et que le reste de chlore éventuellement nécessaire, pour obtenir l'hypochlorite d'alcoyle tertiaire, comme précédemment décrit. La saumure aqueuse, formée comme sous-produit, est recyclée dans la cellule d'électrolyse, après traitement convenable, si nécessaire, pour éliminer toute impureté organique. Dans ce dernier mode de mise en oeuvre, il est préférable d'employer un léger excès stoechiométrique de la base et du chlore pour assurer la réaction de sensiblement tout l'alcanol tertiaire, sans toutefois utiliser de quantités excessives de chlore afin d'éviter la présence de chlore en excès dans le produit de la réaction. En général, le rapport molaire de la soude à l'alcanol tertiaire est de 0,8 à 2,0:1 et celui de la soude à l'alcanol tertiaire est de 0,8 à 1,2:1.

Le procédé de la présente invention s'applique également à la production d'hypochlorite en présence d'un solvant organique inerte, comme décrit dans la demande de brevet français n° 80 09818 et dans la demande de brevet des E.U.A. n° 35 557 déposée le 3 mai 1979.

Dans ces demandes de brevets, on décrit un procédé amélioré de production de dérivés époxy à partir d'oléfines insaturées par l'emploi d'un hypochlorite pour convertir l'oléfine en chlorhydrine, puis, par saponification ultérieure de la chlorhydrine, en composé époxy, procédé selon lequel la production d'hypochlorite, la production de chlorhydrine et la saponification sont effectuées en présence d'un solvant organique inerte, pour récupérer de façon substantielle les composés organiques produits dans ces opérations. Selon la présente invention, il est possible de produire l'hypochlorite dans le réacteur à boucle de recirculation à mélange en retour élevé, comme précédemment décrit, en présence d'un solvant organique inerte (ne nuisant pas à la réaction), tel qu'un hydrocarbure chloré (composé aromatique chloré, paraffine chlorée, etc.), d'une cétone, ou de composés semblables, ou de leurs mélanges.

La présente invention a donc pour objet un procédé de production d'hypochlorite à partir d'un alcool tertiaire, dans un réacteur à boucle de recirculation à mélange en retour élevé, à une température maximale de 100°C et un taux de recirculation d'au moins 5:1, ledit procédé pouvant être avantageusement appliqué à la production d'hypochlorite servant de précurseur dans la production de chlorhydrine, pour obtenir ultérieurement un oxyde d'oléfine.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit et à l'examen du dessin annexé.

Sur ce dessin, la figure est une vue schématique simplifiée d'un réacteur à boucle convenant à la production d'hypochlorite.

La figure représente un réacteur à boucle de recirculation, schématiquement indiquée en 10, pourvu d'un conduit 11 pour l'introduction d'un alcool tertiaire, en particulier le butanol tertiaire, d'un conduit 12 pour l'introduction d'une base aqueuse, en particulier d'une liqueur de cellule d'électrolyse, composée de soude et de chlorure de sodium, et d'un conduit 13 pour l'introduction de chlore gazeux. Le réacteur à boucle est aussi pourvu d'un conduit 14 pour l'évacuation du produit de la réaction.

Le réacteur à boucle 10 comprend une pompe 15 de recirculation dans la boucle, et une enveloppe 16 pour l'échange de chaleur, qui entoure une portion en forme de serpentin, 17, du réacteur à boucle 10. L'enveloppe est pourvue d'un conduit d'entrée 18 et d'un conduit de sortie 19 pour l'introduction et l'évacuation d'un fluide convenable de transfert de chaleur, pour refroidir la substance qui s'écoule à travers la portion en serpentin 17 du réacteur à boucle 10.

Le réacteur à boucle 10 fonctionne comme précédemment décrit pour fournir un taux de recirculation d'au moins 5:1, et une vitesse de passage à travers ledit réacteur, fournissant un mélange homogène du mélange réactionnel, c'est-à-dire sans séparation en régimes de flux séparés. En outre, l'ensemble de l'opération est coordonné de façon telle qu'une quantité suffisante de chaleur soit évacuée dans l'enveloppe 16 pour maintenir la température de réaction dans le réacteur à boucle à pas plus de 100°C, de préférence à 80°C au plus. De plus, on effectue l'opération de telle manière que sa durée ne dépasse pas 5 minutes de préférence.

En fonctionnement, on introduit le chlore, la liqueure de cellule et le butanol tertiaire, par les conduits 13, 12 et 11 respectivement, dans le réacteur à boucle 10, au travers duquel ils s'écoulement, en circuit fermé, en un mélange homogène, pour produire l'hypochlorite de butyle tertiaire. On évacue le produit de la réaction du réacteur à boucle 10, par le conduit 14, à une vitesse d'évacuation telle qu'un taux de recirculation d'au moins 5:1 soit assuré, comme précédemment décrit.

Dans le conduit 14, le produit de la réaction est envoyé dans un système convenable de décantation, schématiquement indiqué en 21, pour séparer une phase aqueuse de saumure d'une phase organique d'hypochlorite de butyle tertiaire.

Le réacteur à boucle peut être pourvu de moyens statiques convenables de mélange, afin d'améliorer le contact entre les réactifs, ces moyens statiques de mélange pouvant être, par exemple, des éléments d'insertion, des garnitures de remplissage, etc.

L'invention est encore illustrée par les exemples suivants.

EXEMPLE 1

Le réacteur est constitué de tubulures de verre et de titane, d'environ 6,3 mm et d'un volume total de 111 ml. La charge aqueuse est un courant d'une liqueur de cellule d'électrolyse contenant 8,423 % en poids de NaClO, 0,212 % en poids de NaOH, et 18,640 % en poids de NaCl. La charge organique est une solution à 10,75 % en poids de t-butanol dans du tétrachlorure de carbone, dans laquelle on a dissout 8,40 % en poids de chlore en amont du réacteur. Les conditions de réaction et les résultats d'essais sont les suivants (température = 40°C).

	Durée de la réaction basée sur le volume combiné de produit (min.)	1,80
	Durée de la réaction basée sur le volume combiné de charge (min.)	1,90
5	Rapport du volume mis en recirculation au volume de charge combiné	14/1
	Rapport molaire des substances d'alimentation ($t\text{-BuOH} \approx 1,000$)	
	Chlore	1,031
10	Substances caustiques	1,015
	Poids mesuré (%)	102,84
	Mesure du chlore (moles %)	98,39
	Rendements en $t\text{-BuOCl}$ (moles %)	
	par $t\text{-BuOH}$ chargé	96,29
15	par Cl_2 utilisé	99,88
	par NaOH utilisée	103,84
	Cl_2 (org.)/($\text{Cl}_2 + t\text{-BuOCl}$) org., moles %	5,72
20	Cl^+ (aq.)/(Cl^+ org. + Cl^+ aq.), moles %	1,09

EXEMPLE 2

Dans le même réacteur, on introduit à la fois la charge de chlore, de liqueur de cellule et de t -butanol, à $49 \pm 1^\circ\text{C}$ / 1 atm., pour effectuer la chloration donnant l'hypochlorite de butyle ter-tiaire homogène. La liqueur de cellule d'électrolyse contient 8,66 % en poids de substances caustiques. Les conditions de réaction et les résultats d'essais sont les suivants :

	Durée de la réaction basée sur le volume combiné de produit (min.)	1,89
	Durée de la réaction basée sur le volume combiné de charge (min.)	2,07
5	Rapport du volume mis en recirculation au volume de charge combiné	15/1
	Rapport molaire des substances d'alimentation ($t\text{-BuOH} = 1,000$)	
	Chlore	1,064
10	Substances caustiques	1,014
	Poids mesurée (%)	102,56
	Mesure du chlore (moles %)	92,11
	Rendements en $t\text{-BuOCl}$ (moles %)	
	par $t\text{-BuOH}$ chargé	93,06
15	par Cl_2 utilisé	94,97
	par NaOH utilisée	92,30
	Cl_2 (org.)/($\text{Cl}_2 + t\text{-BuOCl}$) org., moles %	4,92
20	Cl^+ (aq.)/(Cl^+ org. + Cl^+ aq.), moles %	0,13

La présente invention est particulièrement avantageuse en ce qu'elle permet de produire les hypohalogénites d'alcoyle tertiaire, avec un réglage effectif de la température qui évite une réaction exothermique incontrôlée. De plus, elle permet la production d'hypochlorite avec une durée plus courte, donc plus économique, de réaction. Comme précédemment décrit, le réacteur à boucle de recirculation permet d'obtenir un mélange uniforme des réactifs à travers le système, une température et une pression de réaction précises et uniformes, peu ou pas du tout de probabilités de séparation de phases en régimes de flux séparés à travers le réacteur et peu ou aucun effet de difficultés d'importance progressive.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'un hypohalogénite d'alcoyle tertiaire par réaction d'un alcanol tertiaire avec un halogène et une base inorganique aqueuse, ou avec une base inorganique aqueuse pré-halogénée, caractérisé en ce qu'on fait réagir l'alcanol tertiaire avec ladite base dans le courant d'un réacteur à boucle de recirculation, refroidie, avec un mélange en retour élevé, à un taux de recirculation d'au moins 5:1, pour obtenir l'hypohalogénite d'alcoyle tertiaire en une durée de réaction n'excédant pas 5 minutes, et à une température de réaction n'excédant pas 100°C.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'halogène est le chlore.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'alcanol tertiaire est le butanol tertiaire et le produit de la réaction est l'hypochlorite de butyle tertiaire.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on fait réagir l'alcanol tertiaire avec du chlore et une base inorganique aqueuse.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction à une vitesse telle qu'on obtient un mélange uniforme des réactifs dans le réacteur à boucle, pour former un régime de courant à phase unique.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le taux de recirculation est de 10:1 à 40:1.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la température n'excède pas 80°C.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir l'alcanol tertiaire avec du

chlore et une base inorganique aqueuse en présence d'un solvant organique inerte.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la base inorganique aqueuse est un hydroxyde de métal alcalin ou de métal alcalinoterreux.

10 10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le rapport molaire du chlore à l'alcanol tertiaire est de 1,00:1 à 1,10:1 et le rapport molaire de la base à l'alcanol tertiaire est de 0,8:1 à 1,2:1.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'alcanol tertiaire est le butanol tertiaire.

12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la base est la soude.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la base est l'hydroxyde de calcium.

