

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 856 400**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **03 07315**

⑤① Int Cl⁷ : C 07 C 249/04, C 07 C 251/34, C 01 B 21/14

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 18.06.03.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 24.12.04 Bulletin 04/52.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SCHIRMANN JEAN PIERRE — FR.

⑦② Inventeur(s) : SCHIRMANN JEAN PIERRE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ PROCÉDE DE FABRICATION DE L'OXIME DE LA METHYL ETHYL CETONE ET DE L'HYDROXYLAMINE BASE.

⑤⑦ Le procédé de fabrication de l'oxime de la méthyl éthyl
cétone se caractérise en ce qu'on forme un milieu réaction-
nel contenant de l'eau, de la méthyl éthyl cétone, du peroxy-
de d'hydrogène, de l'ammoniac et un catalyseur, puis on
laisse réagir pour obtenir ladite oxime.

L'hydroxylamine base en solution aqueuse est obtenue
par l'hydrolyse de cette oxime selon la réaction équilibrée:



FR 2 856 400 - A1



La présente invention concerne un nouveau procédé de fabrication d'hydroxylamine base en solution aqueuse par hydrolyse de l'oxime de la méthyl éthyl cétone.

5 L'hydroxylamine base est fabriquée industriellement à l'heure actuelle uniquement à partir du sulfate d'hydroxylammonium qui est lui-même un intermédiaire dans la fabrication du caprolactame, monomère du polyamide 6, ou encore du dodecanolactame, monomère du polyamide 12. L'hydroxylamine base a trouvé de nouvelles applications en particulier dans le domaine de l'électronique.

10 Le sulfate d'hydroxylammonium est toujours fabriqué en deux étapes génératrices de nombreux effluents et qui consistent d'abord à oxyder l'ammoniac NH_3 par l'oxygène moléculaire en phase gazeuse sur un catalyseur à base de platine en oxyde nitrique NO puis à hydrogéner celui-ci catalytiquement en milieu acide sulfurique concentré. Le rendement global sur l'ammoniac est de l'ordre de 75% sur l'ensemble des deux réactions.

15 Le passage à l'hydroxylamine base est réalisé par traitement de la solution sulfurique de sulfate d'hydroxylammonium par une base qui peut être soit une base forte comme les hydroxydes de sodium ou de potassium en discontinu impliquant des opérations dangereuses de filtration de sels solides, soit par une base faible l'ammoniac utilisée à l'état gazeux dans une colonne de distillation réactive opérée en continu et à
20 contre courant. Ce procédé est décrit dans le brevet US 6 299 734 et permet de séparer de façon élégante et sécuritaire une solution aqueuse diluée d'hydroxylamine base en tête de colonne d'une solution aqueuse de sulfate d'ammonium récupérée en pied de colonne. Ce nouveau mode opératoire qui a le mérite d'améliorer la sécurité du procédé d'obtention de l'hydroxylamine base, requiert cependant une consommation
25 considérable d'énergie en raison de la nécessité de distiller des quantités considérables d'eau. Il en résulte que le coût de fabrication de l'hydroxylamine base est élevé et que cela a pour effet de limiter les applications industrielles de celles-ci.

En poursuivant ses recherches dans le domaine de l'hydroxylamine, le demandeur a découvert que l'on pouvait apporter une solution à ce problème en mettant
30 en oeuvre un nouveau procédé particulièrement propre et pouvant être conduit avec d'excellents rendements.

Le procédé selon l'invention pour obtenir l'hydroxylamine base comporte deux étapes successives.

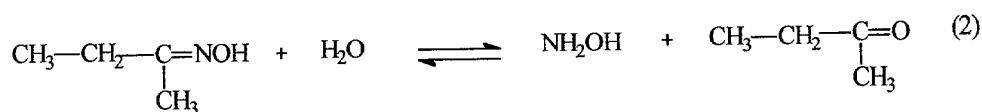
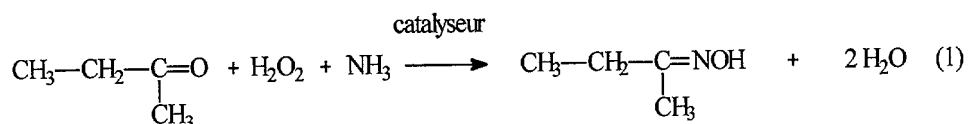
Dans un premier stade, l'invention consiste à fabriquer l'oxime de la méthyl éthyl cétone. Celle-ci peut être obtenue soit de façon classique à partir de sulfate d'hydroxylammonium et de méthyl éthyl cétone selon des méthodes connues soit encore par le procédé selon la présente invention dans lequel qu'on forme un milieu réactionnel contenant de l'eau, de la méthyl éthyl cétone, du peroxyde d'hydrogène, de l'ammoniac et un catalyseur, puis on laisse réagir pour obtenir ladite oxime.

Dans un deuxième stade, on procède à l'hydrolyse de l'oxime de la méthyl éthyl cétone. Plus précisément la présente invention comporte une étape d'hydrolyse de l'oxime de la méthyl éthyl cétone par l'eau selon la réaction équilibrée (2) ci-dessous.

Avantageusement ladite hydrolyse est effectuée en continu dans une colonne à distiller réactive dans laquelle on recueille en pied la solution aqueuse diluée d'hydroxylamine base et en tête la méthyl éthyl cétone.

La méthyl éthyl cétone est de préférence recyclée à la réaction de formation d'oxime. Il est clair que ce deuxième stade peut aussi s'appliquer à tout autre procédé d'obtention de l'oxime de la méthyl éthyl cétone et en particulier celui très classique consistant à faire réagir du sulfate d'hydroxylamine HAS et de la méthyl éthyl cétone en présence d'hydroxide de sodium.

Les réactions impliquées sont les suivantes :



20

L'oxime de la méthyl éthyl cétone est connue depuis fort longtemps et est une des rares oximes liquides alors que la plupart des oximes sont des dérivés cristallisés. La seule méthode connue de synthèse consiste à faire réagir la méthyl éthyl cétone avec l'hydroxylamine base.

25

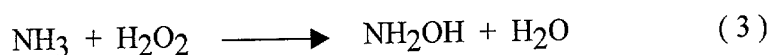
La réaction (1), bien que connue dans son principe, n'a jamais été décrite dans le cas de la méthyl éthyl cétone et constitue donc une nouvelle voie d'accès à cette oxime.

La réaction (2) est aussi une nouvelle réaction qui permet de passer directement de l'oxime à l'hydroxylamine sans avoir recours à l'usage d'un acide minéral fort. Cela constitue un progrès considérable tant sur le plan économique que sur le plan environnemental.

5 La méthyl éthyl cétone libérée dans la réaction (2) peut être recyclée à la réaction (1) et il en résulte que le bilan global de l'opération est une oxydation particulièrement propre de l'ammoniac en hydroxylamine par le peroxyde d'hydrogène ne mettant en jeu aucune coproduction de sel minéral, contrairement au procédé actuel.

Ainsi le bilan global est le suivant :

10



La réaction d'oxydation de l'ammoniac par le peroxyde d'hydrogène en présence de méthyl éthyl cétone peut être conduite en discontinu ou en continu mais on
15 préfère opérer selon un processus continu pour des raisons pratiques et économiques. Dans les deux cas le matériau du (ou des) réacteur nécessaire à la mise en œuvre du procédé doit être compatible avec la stabilité du peroxyde d'hydrogène.

Avantageusement, le milieu réactionnel de formation de l'oxime comporte trois phases : une phase solide (le catalyseur), une phase aqueuse contenant le peroxyde
20 d'hydrogène et l'ammoniac et une phase organique contenant la méthyl éthyl cétone et / ou l'oxime.

L'eau est de loin le meilleur solvant pour solubiliser l'ammoniac, permettant ainsi un bon déroulement de la réaction. La quantité d'eau mise en œuvre est en général sensiblement égale en poids à la quantité de cétone engagée.

25 On peut aussi, dans le cadre de la présente invention, travailler avec une seule phase liquide en utilisant un tiers solvant. Ainsi avantageusement, le milieu réactionnel comporte une phase solide (le catalyseur) et une seule phase liquide obtenue par l'ajout d'un tiers solvant rendant miscible la méthyl éthyl cétone et/ou l'oxime, le peroxyde d'hydrogène, l'ammoniac et l'eau. A cet effet, on préfère les alcools primaires de bas
30 poids moléculaire tels que le méthanol ou l'éthanol ou un de leurs mélanges.

Avantageusement, le rapport molaire méthyl éthyl cétone / peroxyde d'hydrogène est de 1 à 5 et préférentiellement de 1,5 à 2.

Avantageusement le rapport molaire ammoniac / peroxyde d'hydrogène est de 1 à 5 et de préférence de 1,5 à 3.

En général, le milieu réactionnel est porté à une température allant de 25°C à 100°C et de préférence de 50°C à 80°C.

Avantageusement le milieu réactionnel est soumis à une pression allant de 1000 hectoPascals (1 bar) à 10000 hectoPascals (10 bars) et de préférence de 1000
5 hectoPascals à 5000 hectoPascals. Cette pression peut résulter soit de la pression autogène du système soit de l'utilisation simultanée de l'ammoniac et d'un gaz inerte tel que l'azote moléculaire.

En général, le catalyseur est choisi parmi ceux ayant une structure zéolithique. Le catalyseur peut être choisi notamment les zéolithes du type Y, les zéolithes ZSM 5,
10 les zéolithes du type ZSM 11, les zéolithes ZSM décrites dans les brevets EP 129239, EP 141514 et EP 143642 et de préférence les zéolithes de structure silicalite notamment les titanosilicalites décrites dans les brevets GB 2024790 et GB 2071071. On utilise en général de 0,01 à 10g en poids de catalyseur pour 100g de peroxyde d'hydrogène mis en œuvre et de préférence de 0,1 à 1g pour 100g de H₂O₂.

15 Lorsque la réaction est terminée, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante puis décomprimé. Le catalyseur est séparé par filtration des phases liquides qui sont elles-mêmes séparées à leur tour.

La phase organique est constituée essentiellement de méthyl éthyl cétone non réagie et d'oxime de la méthyl éthyl cétone formée au cours de la réaction. Elle peut
20 être soumise à une distillation sous pression réduite pour séparer cétone et oxime qui sont toutes deux liquides. Mais on trouve plus avantageux d'utiliser le mélange liquide organique obtenu en réaction pour soumettre l'oxime à une réaction d'hydrolyse par l'eau seule en l'absence de tout acide.

Pour réaliser cette hydrolyse, on opère de préférence en continu dans une
25 colonne à distiller réactive munie de plateaux permettant de ménager des temps de séjour importants afin de donner à la réaction la durée nécessaire à sa réalisation. Cette colonne est opérée généralement sous une pression allant de 1000 hectoPascals à 5000 hectoPascals et à une température interne allant de 100 à 150°C en pied et de 70°C à 120°C en tête. On a découvert en effet que la réaction (2) est une réaction équilibrée
30 que l'on peut déplacer vers la droite simplement en distillant la méthyl éthyl cétone libérée au fur et à mesure de sa libération.

L'exemple suivant illustre de façon non limitative la portée de la présente invention :

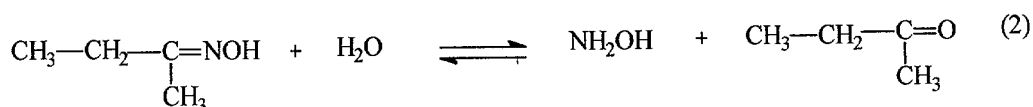
Synthèse de l'oxime : Dans un réacteur inerté par de l'azote, équipé d'une agitation et muni d'une double enveloppe alimentée par de l'eau chaude maintenue à la température de 60°C, on place successivement 1,5g de titanosilicalite sous forme de poudre finement divisée et contenant 3,85% en poids de dioxyde de titane et 100ml
5 d'une solution aqueuse d'ammoniac à 30%. Sous agitation on ajoute alors 10,8g de méthyl éthyl cétone (0,15 mole). Le mélange triphasique est homogénéisé sous forte agitation et l'on attend que la température se stabilise à 60°C. On ajoute alors goutte à goutte 11,2g de peroxyde d'hydrogène à 30% en poids (0,1 mole) sur une durée d'une demi-heure. On laisse la réaction se poursuivre encore pendant deux heures à 60°C tout
10 en faisant passer un léger courant d'azote dans le mélange réactionnel. On refroidit ensuite celui-ci et on procède à la filtration du catalyseur. Le liquide obtenu est constitué de deux phases, l'une aqueuse saturée en ammoniac et contenant un peu de méthyl éthyl cétone et d'oxime, l'autre organique essentiellement constituée de méthyl éthyl cétone et d'oxime de la méthyl éthyl cétone, que l'on sépare après décantation. Le
15 dosage de la phase organique montre qu'il s'est formé 7,4 g d'oxime ce qui correspond à un rendement de 85% par rapport au peroxyde d'hydrogène.

Hydrolyse de l'oxime : Dans une colonne à distiller en acier inoxydable ayant une hauteur de 2,5 m et un diamètre de 20 mm, remplie d'anneaux Raschig, on injecte aux deux tiers de la hauteur une solution d'oxime de la méthyl éthyl cétone dans la
20 méthyl éthyl cétone et titrant 85% en oxime à raison de 20,5 g/h (0,2 mole/h) ainsi que de l'eau à raison de 50,4 g/h (2,8 moles/h). La colonne est opérée sous une pression de 2026 hPa. La température de tête est de 95°C alors que la température qui s'établit dans le bouilleur est de 105°C. Le reflux est maintenu à un ratio de 4.

Du pied de la colonne on recueille 59 g/h d'une solution aqueuse
25 d'hydroxylamine base titrant 10 % en hydroxylamine. En tête on obtient 14,4 g/h de méthyl éthyl cétone et 2,5 g/h d'eau.

Revendications

1. Procédé de fabrication de l'oxime de la méthyl éthyl cétone, caractérisé en ce qu'on forme un milieu réactionnel contenant de l'eau, de la méthyl éthyl cétone, du peroxyde d'hydrogène, de l'ammoniac et un catalyseur, puis on laisse réagir pour obtenir ladite oxime.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le milieu réactionnel comporte trois phases : une phase solide (le catalyseur), une phase aqueuse contenant le peroxyde d'hydrogène et l'ammoniac, et une phase organique contenant la méthyl éthyl cétone et/ ou l'oxime.
3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le milieu réactionnel comporte une phase solide (le catalyseur) et une seule phase liquide obtenue par l'ajout d'un tiers solvant rendant miscible la méthyl éthyl cétone et/ou l'oxime, le peroxyde d'hydrogène, l'ammoniac et l'eau.
4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le tiers solvant est un alcool primaire de bas poids moléculaire notamment le méthanol ou l'éthanol ou un de leurs mélanges.
5. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le milieu réactionnel est porté à une température allant de 25°C à 100°C et de préférence de 50°C à 80°C.
6. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le milieu réactionnel est soumis à une pression allant de 1000 hectoPascals à 10000 hectoPascals et de préférence de 1000 hectoPascals à 5000 hectoPascals.
7. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi ceux ayant une structure zéolithique.
8. Procédé de fabrication d'une solution aqueuse d'hydroxylamine base, caractérisé en ce qu'il comporte une étape d'hydrolyse de l'oxime de la méthyl éthyl cétone par l'eau selon la réaction équilibrée :



9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que ladite hydrolyse est effectuée en continu dans une colonne à distiller réactive dans laquelle on recueille en pied la solution aqueuse diluée d'hydroxylamine base et en tête la méthyl éthyl cétone.

5 10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que la colonne est opérée sous une pression allant de 1000 hectoPascals à 5000 hectoPascals et à une température interne allant de 100°C à 150°C en pied et de 70°C à 120°C en tête.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 634610
FR 0307315

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 0 267 362 A (MONTEDIPE SPA) 18 mai 1988 (1988-05-18) * page 2, ligne 10 - ligne 23 * * page 2, ligne 42 - page 3, ligne 13 * * revendications 1,4,9,11-14; exemples 27,28; tableau 7 * -----	1-7	C07C249/04 C07C251/34 C01B21/14
A	FR 2 825 362 A (SCHIRMANN JEAN PIERRE) 6 décembre 2002 (2002-12-06)	1-7	
Y	* page 2, ligne 20 - page 3, ligne 10 * * page 3, ligne 29 - page 4, ligne 3 * * page 4, ligne 19 - page 5, ligne 6; revendication 10 * -----	8-10	
Y	US 4 349 520 A (BONFIELD JOHN H ET AL) 14 septembre 1982 (1982-09-14) * colonne 1, ligne 6 - ligne 10 * * colonne 1, ligne 45 - colonne 3, ligne 8 * * colonne 3, ligne 32 - ligne 36 * * colonne 4, ligne 52 - colonne 5, ligne 30; revendications 1-3,5,6,8,10-13 * -----	8-10	
Y,D	US 6 299 734 B1 (WATZENBERGER OTTO ET AL) 9 octobre 2001 (2001-10-09) * colonne 2, ligne 19 - ligne 32 * * colonne 3, ligne 10 - ligne 40 * * colonne 3, ligne 47 - colonne 4, ligne 49; revendications * -----	8-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C07C C01B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 mars 2004		Seelmann, M	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0307315 FA 634610**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **10-03-2004**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0267362	A	18-05-1988	IT 1202643 B	09-02-1989
			IT 1198283 B	21-12-1988
			AT 53380 T	15-06-1990
			CA 1279068 C	15-01-1991
			DE 3763072 D1	12-07-1990
			EP 0267362 A1	18-05-1988
			JP 1885922 C	22-11-1994
			JP 6010181 B	09-02-1994
			JP 63130575 A	02-06-1988
			US 4794198 A	27-12-1988

FR 2825362	A	06-12-2002	FR 2825362 A1	06-12-2002
			WO 02098842 A1	12-12-2002

US 4349520	A	14-09-1982	DE 3276633 D1	30-07-1987
			EP 0074472 A1	23-03-1983
			IN 158490 A1	22-11-1986
			JP 1577733 C	13-09-1990
			JP 2001817 B	12-01-1990
			JP 58043935 A	14-03-1983

US 6299734	B1	09-10-2001	DE 19733681 A1	11-02-1999
			AT 220386 T	15-07-2002
			AU 748827 B2	13-06-2002
			AU 9158698 A	01-03-1999
			BR 9811119 A	18-07-2000
			CN 1131843 B	24-12-2003
			DE 59804740 D1	14-08-2002
			WO 9907637 A1	18-02-1999
			EP 1012114 A1	28-06-2000
			ES 2180194 T3	01-02-2003
			JP 3421013 B2	30-06-2003
			JP 2001513479 T	04-09-2001
			NO 20000551 A	04-04-2000
			RU 2189350 C2	20-09-2002
			TR 200000299 T2	22-01-2001
			TW 440540 B	16-06-2001
