



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1011531A3

NUMERO DE DEPOT : 09700884

Classif. Internat. : C07B C02F C07D

Date de délivrance le : 05 Octobre 1999

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 05 Novembre 1997 à 10H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : JACQUES Philippe, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE FABRICATION D'UN COMPOSE ORGANIQUE.

INVENTEUR(S) : Gilbeau Patrick, Chemin des Dames 64, B-7090 Braine-Le-Comte (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 05 Octobre 1999
PAR DELEGATION SPECIALE :

Procédé de fabrication d'un composé organique

La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un composé organique, plus particulièrement à un procédé de traitement des effluents obtenus après la séparation du composé organique du milieu réactionnel.

Il est connu, notamment par la demande de brevet EP-A-100119, de transformer un composé oléfinique (c'est-à-dire un composé organique comportant au moins une double liaison carbone-carbone) en l'oxiranne correspondant par réaction avec du peroxyde d'hydrogène dans un milieu liquide contenant de l'eau. Ce procédé permet par exemple de synthétiser du 1,2-époxypropane (oxyde de propylène) ou du 1,2-époxy-3-chloropropane (épichlorhydrine) au départ, respectivement, de propylène ou de chlorure d'allyle.

Dans ce procédé connu, le mélange de produits réactionnels obtenu à la sortie du réacteur d'époxydation contient l'oxiranne, de l'eau, divers sous-produits de réaction et éventuellement des réactifs non convertis ainsi que, le plus souvent, un diluant (par exemple du méthanol ou de l'acétone). Parmi les sous-produits, on retrouve des produits qui sont formés par réaction entre l'oxiranne et de l'eau ou éventuellement le diluant. Par exemple, lorsque ce procédé est appliqué à la synthèse d'épichlorhydrine par réaction entre du chlorure d'allyle et du peroxyde d'hydrogène dans du méthanol et de l'eau, l'épichlorhydrine et l'eau (ou le méthanol) peuvent former, dans les conditions habituelles d'époxydation, des quantités notables de 1-chloro-3-méthoxy-2-propanol, de 1-chloro-2-méthoxy-3-propanol, de 1,3-dichloro-2-propanol, de 2,3-dichloropropanol et de 1-chloro-2,3-dihydroxy-propane. Au départ de propylène, on observe la formation de propylène glycol ainsi que de 1-méthoxy-2-propanol et de 2-méthoxy-1-propanol. Ces sous-produits sont solubles dans l'eau et se retrouvent dès lors dans l'effluent aqueux qui est recueilli après la séparation de l'oxiranne du milieu réactionnel. Certains des sous-produits solubles dans l'eau (en particulier le 1-chloro-3-méthoxy-2-propanol et le 1,3-dichloro-2-propanol) forment des azéotropes avec l'eau. On ne peut par conséquent pas les séparer aisément par distillation ou par stripping. En outre, ces sous-produits posent des problèmes de rejet car ils contribuent à la demande chimique en oxygène et, le cas échéant, à la présence de composés halogénés indésirables.

L'invention a pour objet un procédé simple de fabrication d'un composé organique dans un milieu liquide contenant de l'eau, qui permette d'éliminer les sous-produits solubles dans l'eau de manière aisée et avec une efficacité élevée et de réduire ainsi les problèmes de rejet.

5 L'invention concerne dès lors un procédé de fabrication d'un composé organique dans un milieu liquide contenant de l'eau, selon lequel on recueille un mélange de produits réactionnels comprenant le composé organique, de l'eau et des sous-produits, on sépare au moins une partie du composé organique du mélange de produits réactionnels, on recueille un effluent contenant de l'eau et des
10 sous-produits, et on met l'effluent en contact avec un solvant d'extraction de manière à obtenir deux phases liquides distinctes.

Le procédé selon l'invention convient bien lorsque les sous-produits contiennent un ou plusieurs groupements hydrophiles. Il convient particulièrement bien lorsque les sous-produits contiennent un ou plusieurs groupements
15 hydroxyle. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque les sous-produits contiennent en outre un ou plusieurs groupements halogénés.

Le procédé selon l'invention s'applique particulièrement bien à la fabrication d'un oxiranne. Dans ce cas, on fait réagir un composé oléfinique avec un composé peroxydé dans un milieu liquide contenant de l'eau, on recueille un mélange de
20 produits réactionnels comprenant l'oxiranne, de l'eau et des sous-produits, on sépare au moins une partie de l'oxiranne produit du mélange de produits réactionnels, on recueille un effluent contenant de l'eau et des sous-produits, et on met l'effluent en contact avec un solvant d'extraction de manière à obtenir deux phases liquides distinctes.

25 Le solvant d'extraction peut contenir un ou plusieurs composés. Généralement, on utilise un solvant d'extraction qui présente une miscibilité très faible avec l'eau. Avantageusement, le solvant d'extraction est tel que la solubilité des sous-produits précités soit plus élevée dans le solvant d'extraction que dans l'eau. Un solvant d'extraction substantiellement stable et inerte chimiquement vis-
30 à-vis des constituants de l'effluent aqueux dans les conditions d'extraction, ainsi que, le cas échéant, dans les étapes ultérieures convient particulièrement bien.

Des solvants d'extraction qui donnent de bons résultats sont ceux dont le poids spécifique diffère de celui de l'effluent d'au moins $0,02 \text{ g/cm}^3$, en particulier d'au moins $0,04 \text{ g/cm}^3$. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque
35 ces poids spécifiques diffèrent d'au moins $0,05 \text{ g/cm}^3$.

Il peut s'avérer intéressant d'utiliser un solvant d'extraction dont le point d'ébullition est élevé par rapport aux sous-produits précités. Ceci permet en effet de séparer les sous-produits du solvant d'extraction dans un évaporateur sans devoir distiller le solvant d'extraction, de purifier ainsi le solvant d'extraction et de le recycler dans le procédé selon l'invention. On utilise habituellement des solvants d'extraction dont le point d'ébullition diffère de celui des sous-produits d'au moins 5 °C, en particulier d'au moins 10 °C. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque ces points d'ébullition diffèrent d'au moins 15 °C.

Des composés qui peuvent être utilisés comme solvant d'extraction dans le procédé selon l'invention sont les dérivés organiques aliphatiques ou aromatiques pouvant inclure des atomes de soufre, phosphore, azote, oxygène et/ou halogène. On peut citer à titre d'exemples les trialkylphosphines-oxyde et le 1,2-dichloropropane. Ce dernier s'avère tout particulièrement intéressant lorsque l'on souhaite fabriquer l'épichlorhydrine car il est formé comme sous-produit dans la synthèse d'épichlorhydrine. Les trialkylphosphines-oxyde dont chacun des groupes alkyle contient de 2 à 20 atomes de carbone, en particulier de 4 à 10 atomes de carbone, conviennent bien. Le trihexylphosphine-oxyde, la trioctylphosphine-oxyde, la (octyl, dihexyl) phosphine-oxyde, la (hexyl, dioctyl) phosphine-oxyde et leurs mélanges sont particulièrement préférés.

La mise en contact entre le solvant d'extraction et l'effluent peut être effectuée selon les méthodes classiques d'extraction liquide-liquide.

La température à laquelle on met en contact le solvant d'extraction et l'effluent dépend du point de fusion du solvant d'extraction et est généralement telle que le solvant d'extraction soit liquide. En pratique, la température peut varier de 0 à 95 °C, en particulier de 50 à 90 °C.

La mise en contact du solvant d'extraction avec l'effluent est généralement réalisée à une pression qui peut varier d'une pression subatmosphérique à 30 bars. La pression est avantageusement au moins égale à la pression atmosphérique et au maximum de 20 bars.

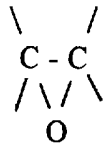
Le rapport pondéral entre le solvant d'extraction et l'effluent dépend du solvant mis en oeuvre et de l'appareillage d'extraction utilisé. En pratique, le rapport pondéral entre le solvant d'extraction et l'effluent est généralement d'au moins 0,1. De préférence, il est d'au moins 1. Ce rapport ne dépasse pas habituellement 20. Le plus souvent, il ne dépasse pas 5. De bons résultats ont été obtenus avec un rapport de 1 à 5.

L'effluent contient généralement au moins 1 % en poids de sous-produits, en particulier au moins 5 % en poids. Le plus souvent, l'effluent contient au moins 10 % en poids de sous-produits. La concentration en sous-produits ne dépasse pas, généralement, 50 % en poids de l'effluent, en particulier pas 30 % en poids.

5 L'effluent contient le plus souvent moins de 20 % en poids de sous-produits.

La durée de la mise en contact du solvant d'extraction avec l'effluent n'est pas critique. Elle peut varier de 10 à 60 min. Elle est par exemple égale à 30 min environ.

10 L'oxiranne qui peut être préparé par le procédé selon l'invention est un composé organique répondant à la formule générale :



15

L'oxiranne contient généralement de 2 à 20 atomes de carbone, de préférence de 3 à 10 atomes de carbone. Il peut renfermer des atomes d'halogène, en particulier de chlore. Un composé oléfinique qui convient bien dans le procédé selon l'invention est le chlorure d'allyle. Les composés oléfiniques peuvent également être choisis parmi les alpha-oléfines. On peut citer à titre d'exemples le propylène, le 1-octène et le 1-décène. Le propylène convient bien. Un oxiranne qui peut être préparé de manière avantageuse par le procédé selon l'invention est l'épichlorhydrine. On peut également fabriquer de l'oxyde de propylène.

20 Le composé peroxydé qui peut être utilisé dans le procédé selon l'invention peut être choisi parmi le peroxyde d'hydrogène et tout composé peroxydé contenant de l'oxygène actif et capable d'effectuer une époxydation. On peut citer à titre d'exemples les composés peroxydés obtenus par oxydation de composés organiques tels que l'éthylbenzène, l'isobutane et l'isopropanol. Le peroxyde d'hydrogène est préféré.

30 Dans le procédé selon l'invention, l'étape de séparation d'au moins une partie du composé organique du mélange de produits réactionnels peut être réalisée en mettant ce mélange en contact avec un liquide organique d'extraction de manière à obtenir deux phases liquides distinctes, à savoir, d'une part, un extrait organique contenant la majorité de la quantité de composé organique produit, et, d'autre
35 part, un raffinat aqueux contenant l'eau et les sous-produits solubles dans l'eau.

Dans le procédé selon l'invention, on peut soumettre l'effluent recueilli à l'issue de l'étape de séparation d'au moins une partie du composé organique du

mélange de produits réactionnels à une étape de distillation avant sa mise en contact avec le solvant d'extraction. Ceci s'avère particulièrement intéressant lorsqu'un diluant hydroxylé est utilisé dans la fabrication du composé organique. Une grande partie du diluant hydroxylé se retrouve en effet dans l'effluent. Le diluant hydroxylé peut alors être séparé dans l'étape de distillation et recyclé dans la fabrication du composé organique.

Dans le procédé selon l'invention, on peut recueillir après extraction de l'effluent, d'une part, une première phase liquide contenant le solvant d'extraction et les sous-produits et, d'autre part, une phase liquide contenant de l'eau. Ensuite, on peut soumettre la première phase liquide à une évaporation sous vide afin de récupérer le solvant d'extraction à l'état épuré. On peut alors recycler le solvant d'extraction épuré dans le procédé selon l'invention.

Le procédé selon l'invention s'est révélé très avantageux pour préparer le 1,2-époxy-3-chloropropane par réaction entre le chlorure d'allyle et du peroxyde d'hydrogène. Il convient également pour la préparation du 1,2-époxypropane par réaction entre le propylène et du peroxyde d'hydrogène.

Exemples 1 à 3 (conformes à l'invention)

Un effluent aqueux sortant de la synthèse d'épichlorhydrine au départ de chlorure d'allyle et de peroxyde d'hydrogène qui contient 70 g/kg de 1-chloro-3-méthoxy-2-propanol, 3,7 g/kg de 1-chloro-2-méthoxy-3-propanol, 11 g/kg de 1,3-dichloro-propanol, 0,4 g/kg de 2,3-dichloro-propanol et 73 g/kg de 1-chloro-2,3-dihydroxy-propane a été mis en contact avec un poids égal de trioctylphosphine-oxyde à une température de 60 °C (exemple 1), 75 °C (exemple 2), 90 °C (exemple 3) pendant une durée de 30 min et à une pression atmosphérique. Deux phases liquides distinctes ont été obtenues et analysées. Le tableau 1 mentionne le taux d'extraction obtenu pour chaque sous-produit. Le taux d'extraction est le rapport entre le poids du sous-produit en question présent dans l'extrait et le poids de ce sous-produit présent dans l'effluent avant extraction.

30 Tableau 1

Exemple	1	2	3
1-chloro-3-méthoxy-2-propanol	85	84	84
1-chloro-2-méthoxy-3-propanol	83	82	81
1,3-dichloro-propanol	98	98	97
2,3-dichloro-propanol	100	100	89
1-chloro-2,3-dihydroxy-propane	68	69	67

Exemple 4 (conforme à l'invention)

L'effluent de l'exemple 1 a été mis en contact avec un mélange d'alkylphosphines-oxyde dont les chaînes alkyle sont des groupes hexyle ou octyle, à 60 °C, pendant 30 min et à pression atmosphérique . Les taux d'extraction sont rassemblés dans le tableau 2.

Tableau 2

1-chloro-3-méthoxy-2-propanol	86
1-chloro-2-méthoxy-3-propanol	82
1,3-dichloro-propanol	98
2,3-dichloro-propanol	100
1-chloro-2,3-dihydroxy-propane	71

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

1 - Procédé de fabrication d'un composé organique dans un milieu liquide contenant de l'eau, selon lequel on recueille un mélange de produits réactionnels comprenant le composé organique, de l'eau et des sous-produits, on sépare au
5 moins une partie du composé organique du mélange de produits réactionnels, on recueille un effluent contenant de l'eau et des sous-produits, et on met l'effluent en contact avec un solvant d'extraction de manière à obtenir deux phases liquides distinctes.

2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel les sous-produits
10 contiennent un ou plusieurs groupements hydrophiles.

3 - Procédé selon la revendication 2, dans lequel les sous-produits contiennent un ou plusieurs groupements hydroxyle.

4 - Procédé selon la revendication 2 ou 3, dans lequel les sous-produits contiennent en outre un ou plusieurs groupements halogénés.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 appliqué à la
15 fabrication d'un oxiranne, selon lequel on fait réagir un composé oléfinique avec un composé peroxydé dans un milieu liquide contenant de l'eau, on recueille un mélange de produits réactionnels comprenant l'oxiranne, de l'eau et des sous-
20 produits, on sépare au moins une partie de l'oxiranne produit du mélange de produits réactionnels, on recueille un effluent contenant de l'eau et des sous-
produits, et on met l'effluent en contact avec un solvant d'extraction de manière à obtenir deux phases liquides distinctes.

6 - Procédé selon l'une quelconques des revendications 1 à 5, dans lequel le
25 poids spécifique du solvant d'extraction diffère de celui de l'effluent d'au moins 0,04 g/cm³.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le point d'ébullition du solvant d'extraction diffère de celui des sous-produits d'au moins 5 °C.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le
30 solvant d'extraction est choisi parmi les dérivés organiques aliphatiques ou

aromatiques pouvant inclure des atomes de soufre, phosphore, azote, oxygène et/ou halogène.

5 9 - Procédé selon la revendication 8, dans lequel le solvant d'extraction est choisi parmi les trialkylphosphines-oxyde dont chacun des groupes alkyle contient de 2 à 20 atomes de carbone.

10 10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'effluent est mis en contact avec le solvant d'extraction dans une colonne d'extraction liquide-liquide, à une température de 50 à 95 °C.

10 11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le rapport pondéral entre le solvant d'extraction et l'effluent est de 0,1 à 20.

15 12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel on recueille après extraction de l'effluent, d'une part, une première phase liquide contenant le solvant d'extraction et les sous-produits et, d'autre part, une phase liquide contenant de l'eau, on soumet la première phase liquide à une évaporation sous vide afin de récupérer le solvant d'extraction à l'état épuré, et on recycle le solvant d'extraction épuré.

13 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 12, dans lequel le composé peroxydé est le peroxyde d'hydrogène, le composé oléfinique est le chlorure d'allyle et l'oxiranne est le 1,2-époxy-3-chloropropane.

20 14 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 12, dans lequel le composé peroxydé est le peroxyde d'hydrogène, le composé oléfinique est le propylène et l'oxiranne est le 1,2-époxypropane.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 6816
BE 9700884

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	US 5 276 235 A (DUBNER W S) 4 janvier 1994 * le document en entier * ---	1-14	C07B63/00 C02F1/26 C07D301/12 C07D301/32
X	EP 0 767 171 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY L.P.) 9 avril 1997 * le document en entier * ---	1-14	
X	EARHART J P ET AL: "WASTE RECOVERY: RECOVERY OF ORGANIC POLLUTANTS VIA SOLVENT EXTRACTION" CHEMICAL ENGINEERING PROGRESS, vol. 73, no. 5, mai 1977, pages 67-73, XP002015734 * le document en entier * ---	1-14	
X	US 4 518 502 A (BURNS E A ET AL.) 21 mai 1985 * le document en entier * ---	1-14	
X	EP 0 132 700 A (CYANAMID CANADA INC.) 13 février 1985 * le document en entier * ---	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
X	EP 0 224 812 A (BAYER ANTWERPEN N.V.) 10 juin 1987 * le document en entier * ---	1-14	C07D C07B C02F
X	FR 2 189 366 A (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG) 25 janvier 1974 * le document en entier * ---	1-14	
X	DE 32 22 370 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 13 janvier 1983 * le document en entier * ---	1-14	
X	DE 195 10 063 A (BAYER ANTWERPEN N.V.) 26 septembre 1996 * le document en entier * ---	1-14	
		-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 juillet 1998		Allard, M	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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 antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03 82 (F04C48)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 6816
BE 9700884

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	EP 0 758 636 A (BAYER AG) 19 février 1997 * le document en entier * -----	1-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		15 juillet 1998	Allard, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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 antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 03 82 (F04C48)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 6816
BE 9700884

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

15-07-1998

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5276235 A	04-01-1994	AUCUN	
EP 767171 A	09-04-1997	US 5675055 A JP 9132410 A	07-10-1997 20-05-1997
US 4518502 A	21-05-1985	AUCUN	
EP 132700 A	13-02-1985	CA 1200627 A CA 1332842 A BR 8403631 A DE 3470517 A FI 842933 A,B, JP 1750093 C JP 4039397 B JP 60041591 A	11-02-1986 01-11-1994 02-07-1985 26-05-1988 22-01-1985 08-04-1993 29-06-1992 05-03-1985
EP 224812 A	10-06-1987	DE 3620822 A BR 8605916 A JP 62132875 A US 4762931 A	11-06-1987 08-09-1987 16-06-1987 09-08-1988
FR 2189366 A	25-01-1974	BE 801235 A CA 1001643 A DE 2230226 A GB 1424370 A JP 49066620 A US 3886199 A	21-12-1973 14-12-1976 10-01-1974 11-02-1976 27-06-1974 27-05-1975
DE 3222370 A	13-01-1983	US 4374283 A JP 58015932 A NL 8202566 A	15-02-1983 29-01-1983 17-01-1983
DE 19510063 A	26-09-1996	AUCUN	
EP 758636 A	19-02-1997	DE 19532888 A	20-02-1997