



NUMERO DE PUBLICATION : 1012268A3

NUMERO DE DEPOT : 09800807

Classif. Internat. : C07C

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Date de délivrance le : 01 Août 2000

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 1998 à 24H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

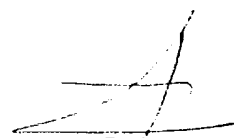
ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

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 PREPARATION D'HYDROCARBURES HALOGENES.

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 01 Août 2000
PAR DELEGATION SPECIALE :


F. LAURENT
CONSEILLER ADJOINT

Procédé de préparation d'hydrocarbures halogénés

La présente invention concerne un procédé de préparation d'hydrocarbures halogénés, comprenant au moins 3 atomes de carbone, par réaction catalytique entre un haloalcane et une oléfine halogénée.

5 L'addition d'un haloalcane sur une oléfine halogénée est une réaction bien connue, généralement dénommée réaction de télomérisation. Très souvent, des dérivés du cuivre sont utilisés pour catalyser cette réaction d'addition. Par exemple, le brevet US-A-3651019 décrit l'addition de tétrachlorure de carbone à des oléfines en présence de catalyseurs contenant du cuivre ou du fer. Ce brevet décrit des réactions en lots (procédé discontinu) et au terme de la réaction, le
10 catalyseur n'est pas récupéré. Ceci rend le procédé peu attrayant économiquement. En cas de séparation des constituants du mélange réactionnel par distillation, le catalyseur précipiterait dans le bouilleur de la colonne de distillation, ce qui rend son recyclage difficile.

La demande de brevet WO 97/07083 décrit un procédé de préparation
15 d'hydrocarbures halogénés par télomérisation, de préférence sous l'action catalytique du chlorure cuivreux en présence de t.butylamine comme cocatalyseur, dans lequel le mélange des produits issus de l'étape réactionnelle est séparé en plusieurs étapes. Le mélange est d'abord séparé par une distillation flash en un premier flux contenant les réactifs non convertis et le cocatalyseur et
20 un second flux comprenant l'hydrocarbure halogéné et le catalyseur. Le catalyseur est ensuite séparé de ce second flux par filtration, puis l'hydrocarbure halogéné est purifié par distillation. Ce procédé impose une filtration du catalyseur sous forme solide, étape toujours délicate à contrôler dans une installation industrielle, en particulier dans un procédé de synthèse en continu.

25 La demande de brevet WO 97/05089 décrit un autre procédé de préparation d'hydrocarbures halogénés par télomérisation, sous l'action catalytique d'un catalyseur au cuivre solubilisé dans un solvant immiscible avec l'hydrocarbure halogéné recherché, ce qui permet de séparer par décantation le système catalyseur/solvant de l'hydrocarbure halogéné. La productivité de ce
30 procédé reste toutefois très faible.

Le besoin existe dès lors de disposer d'un procédé de télomérisation qui permet de préparer des hydrocarbures halogénés avec d'excellents rendements et

productivités, tout en permettant également de récupérer aisément le catalyseur et de le renvoyer au réacteur de manière simple.

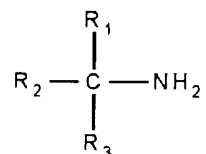
La présente invention concerne un procédé de préparation d'un hydrocarbure halogéné, comprenant au moins 3 atomes de carbone, par réaction catalytique entre un haloalcane et une oléfine halogénée comprenant les étapes
5 suivantes :

- (a) réaction entre un haloalcane et une oléfine halogénée en présence d'un catalyseur et d'un cocatalyseur dans les conditions adéquates pour produire l'hydrocarbure halogéné, le cocatalyseur étant choisi parmi les amines moins
10 volatiles que l'hydrocarbure halogéné;
- (b) séparation par distillation du mélange de produits réactionnels issus de l'étape (a) en un premier flux comprenant les réactifs non consommés, un second flux comprenant l'hydrocarbure halogéné et un troisième flux comprenant le catalyseur et le cocatalyseur;
- 15 (c) recyclage éventuel des premier et troisième flux à l'étape (a).

L'utilisation, comme cocatalyseur, d'une amine dont le point d'ébullition est supérieur à celui de l'hydrocarbure halogéné permet de séparer l'hydrocarbure halogéné des réactifs non consommés et du complexe actif catalyseur / cocatalyseur par distillation. Le catalyseur restant soluble dans
20 l'amine après l'élimination des réactifs non consommés et de l'hydrocarbure halogéné, il est ainsi aisément récupéré

Dans l'étape (a) de réaction du procédé selon la présente invention, un haloalcane et une oléfine halogénée sont mis en réaction en présence d'un catalyseur et d'un cocatalyseur pour former un hydrocarbure halogéné, le
25 cocatalyseur étant choisi parmi les amines moins volatiles que l'hydrocarbure halogéné produit.

Peuvent convenir comme cocatalyseur dans le procédé selon l'invention les amines comprenant de 8 à 25 atomes de carbone, en particulier les amines aliphatiques. Sont préférées les amines aliphatiques comprenant de 10 à 22
30 atomes de carbone. Une préférence toute particulière est accordée aux amines dont la chaîne alkyle est ramifiée et plus spécialement aux amines tert-alkyle répondant la formule générale (I)

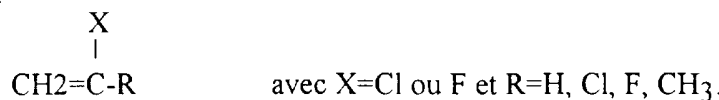


dans laquelle R₁, R₂ et R₃ représentent des groupements alkyle en C1-C8. A

titre d'exemples non limitatifs d'amines présentant un point d'ébullition élevé, en particulier moins volatiles que le 1,1,1,3,3-pentachloropropane et le 1,1,1,3,3-pentachlorobutane, on peut citer notamment la nonylamine, la décylamine, la undécylamine, la dodécylamine et les collidines. Des amines répondant à la
 5 formule (I) sont notamment les amines tert-alkyles PRIMENE® 81-R et JM-T commercialisées par Rohm and Haas Company. Ces dernières sont préférées. Des mélanges d'amines peuvent également être utilisés dans le présent procédé. Les amines mises en œuvre comme cocatalyseurs dans le procédé selon
 l'invention se sont en outre révélées nettement plus stables en présence du
 10 catalyseur et de l'haloalcane que les amines mises en œuvre dans les procédés antérieurs, telles l'isopropylamine et la t.butylamine.

Les haloalcane engagés dans le procédé selon la présente invention sont en général des composés organiques saturés. Ils possèdent de préférence de un à trois atomes de carbone et de préférence au moins 2 atomes de chlore. Ils
 15 peuvent également comprendre d'autres substituants tels que d'autres atomes d'halogène, des groupes alkyle ou halogénoalkyle. A titre d'exemples d'haloalcane selon la présente invention, on peut citer le dichlorométhane, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le 1,1,1-trichloroéthane, le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane. Le tétrachlorure de carbone est tout
 20 particulièrement préféré.

Les oléfines halogénées engagées dans le procédé selon la présente invention sont en général des dérivés d'un haloéthène ou d'un halopropène, eux-mêmes pouvant être éventuellement substitués. Elles peuvent être substituées par des atomes d'halogène, des groupes alkyle ou halogénoalkyle,
 25 des groupes nitrile (CN) ou acide carboxylique (COOH). A titre d'exemples non limitatifs d'oléfines halogénées, on peut citer le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le trichloréthylène, les divers isomères des chloropropènes comme le 1-chloroprop-1-ène, le 2-chloroprop-1-ène et le 3-chloroprop-1-ène. Les oléfines halogénées engagées dans le procédé selon la présente invention répondent de
 30 préférence à la formule



Parmi ces composés, ceux où X=Cl et R=H ou CH₃ sont préférés. Le chlorure de vinyle et le 2-chloroprop-1-ène conviennent particulièrement bien.

35 Les hydrocarbures halogénés obtenus selon le procédé de la présente invention appartiennent, en général, à la famille des chloropropanes, des

chlorobutanes ou des chloropentanes. Les atomes de carbone desdits chloropropanes, chlorobutanes et chloropentanes peuvent également être substitués par d'autres groupes fonctionnels tels que d'autres atomes d'halogène (comme des atomes de brome ou d'iode), des groupes alkyle ou halogénoalkyle, des groupes nitrile (CN) ou acide carboxylique (COOH). De préférence, les hydrocarbures halogénés obtenus selon le procédé de la présente invention répondent à la formule générale $C_nH_{(2n+2)-p}Cl_p$ dans laquelle n est un nombre entier et possède les valeurs 3 ou 4, p est un nombre entier qui possède les valeurs 3 à 7. Des exemples de composés obtenus selon le procédé de la présente invention sont le 1,1,1,3,3-pentachloropropane, le 1,1,1,3,3-pentachlorobutane, le 1,1,1,3-tétrachloropropane, le 1,1,3,3-tétrachlorobutane, le 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane et le 1,1-dichloro-2-trichlorométhylpropane. Parmi ces composés, le 1,1,1,3,3-pentachloropropane, le 1,1,1,3,3-pentachlorobutane et le 1,1-dichloro-2-trichlorométhylpropane sont préférés. Le procédé selon l'invention s'applique en particulier à la fabrication du 1,1,1,3,3-pentachlorobutane au départ de tétrachlorure de carbone et de 2-chloroprop-1-ène, à la fabrication de 1,1,1,3,3-pentachloropropane au départ de tétrachlorure de carbone et de chlorure de vinyle et à la fabrication de 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane au départ de tétrachlorure de carbone et de chlorure de vinylidène.

Le rapport molaire entre l'haloalcane et l'oléfine halogénée mis en œuvre peut varier dans de larges mesures. Ce rapport est en général égal ou supérieur à 0,1. Avantageusement, ce rapport est égal ou supérieur à 0,5. D'une manière préférée, il est supérieur ou égal à 1. Généralement, ce rapport est inférieur ou égal à 15. Avantageusement, ce rapport est inférieur ou égal à 10. D'une manière préférée, ce rapport est inférieur ou égal à 5, voire à 3.

Le catalyseur utilisé dans la présente invention comprend de préférence au moins un composé du cuivre. Avantageusement, il s'agit d'un composé de cuivre (II). De manière particulièrement préférée, ce composé de cuivre (II) est choisi parmi le chlorure de cuivre (II), l'hydroxychlorure de cuivre (II), l'acétylacétonate de cuivre (II) et l'hexafluoroacétylacétonate de Cu (II) et leurs mélanges. D'excellents résultats ont été obtenus avec le chlorure de Cu (II), l'acétylacétonate de cuivre (II) et l'hexafluoroacétylacétonate de Cu (II).

Le rapport molaire entre le catalyseur et l'oléfine est habituellement supérieur ou égal à 0,0001. Avantageusement, il est supérieur ou égal à 0,001. De préférence, il est supérieur ou égal à 0,005. Le rapport molaire entre le

composé de Cu (II) et l'oléfine est habituellement inférieur ou égal à 1. Avantageusement, il est inférieur ou égal à 0,5. De préférence, il est inférieur ou égal à 0,1.

5 Le rapport molaire entre le catalyseur et le cocatalyseur est choisi de telle manière que tout le catalyseur mis en œuvre soit dissous. Ce rapport à généralement supérieur à 0,001. Avantageusement, ce rapport molaire est supérieur à 0,01 et inférieur à 1. Une préférence est donnée pour les rapports molaires supérieurs à 0,05 et inférieurs à 0,5.

10 Le rapport molaire entre le cocatalyseur et l'oléfine est généralement supérieur ou égal à 0,01. De préférence, ce rapport molaire est supérieur ou égal à 0,05. Avantageusement, ce rapport molaire est supérieur ou égal à 0,1. Toutefois, ce rapport molaire est habituellement inférieur ou égal à 2. De préférence, ce rapport molaire est inférieur ou égal à 1. Avantageusement, ce rapport molaire est inférieur ou égal à 0,5.

15 Il est entendu que les rapports ci-dessus catalyseur / oléfine et cocatalyseur/oléfine sont exprimés, dans un procédé en discontinu, par rapport à la quantité totale d'oléfine mise en œuvre et, dans un procédé en continu, par rapport à la quantité stationnaire d'oléfine présente dans le réacteur.

20 Habituellement, la réaction se déroule à une température supérieure ou égale à la température ambiante. De préférence, la température est supérieure ou égale à 50 °C. Avantageusement, la température est supérieure ou égale à 70 °C. Toutefois, la température est généralement inférieure ou égale à 200 °C. De préférence, la température est inférieure ou égale à 175 °C. Avantageusement, la température est inférieure ou égale à 150 °C. Une préférence toute particulière
25 est montrée pour une température inférieure ou égale à 120 °C, voire 100 °C.

La durée de la réaction dans un procédé en discontinu ou le temps de séjour dans un procédé en continu sont fonction de divers paramètres tels que la température de réaction, la concentration en réactifs et en catalyseur dans le mélange réactionnel et leurs rapports molaires. En général, en fonction de ces
30 paramètres, le temps de séjour ou la durée de réaction peuvent varier de 5 minutes à 10 heures. Avantageusement, dans un procédé en discontinu, le temps de réaction est généralement supérieur ou égal à 15 minutes. Toutefois, le temps de réaction est habituellement inférieur ou égal à 10 heures avec une préférence pour les temps de réaction inférieurs ou égaux à 5 heures.

35 La pression est généralement choisie de façon à maintenir le milieu réactionnel en phase liquide. La pression mise en œuvre varie en fonction de la

température du milieu réactionnel. Elle est habituellement supérieure ou égale à la pression atmosphérique et inférieure ou égale à 10 bars.

La réaction de télomérisation est habituellement réalisée en phase liquide. Elle peut être réalisée en présence d'un solvant polaire tel qu'un alcool ou un nitrile. Parmi les alcools utilisables comme solvant pour la réaction, on trouve notamment le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol et le tert-butanol. Parmi les nitriles utilisables comme solvant pour la réaction, on trouve les nitriles aliphatiques ou aromatiques. Parmi les nitriles aliphatiques, on trouve notamment l'acétonitrile, le propionitrile ou l'adiponitrile. Parmi les nitriles aromatiques, on trouve notamment le benzonitrile ou le tolunitrile. Le propionitrile et l'adiponitrile sont préférés. La quantité de solvant engagé dans la réaction n'est pas critique. Une solution trop diluée n'est cependant pas favorable à un rendement et à un taux de conversion élevés. De préférence, le rapport molaire du solvant à l'oléfine halogénée est égal ou supérieur à 0,05. Avantageusement, ce rapport est égal ou supérieur à 0,1. Le rapport molaire du solvant à l'oléfine halogénée est en général égal ou inférieur à 30. Avantageusement, il est égal ou inférieur à 20. D'une manière préférée, ce rapport est égal ou supérieur à 1 et égal ou inférieur à 15. Toutefois, dans le procédé selon l'invention, la présence d'un cocatalyseur en quantité suffisante pour dissoudre le catalyseur permet généralement de réaliser la réaction en absence de solvant.

Dans l'étape (b) du procédé selon l'invention, on sépare le mélange des produits réactionnels obtenus à l'étape (a) par distillation en

- un premier flux contenant essentiellement les produits les plus volatils (principalement les réactifs non consommés et éventuellement le solvant de réaction) ;
- un second flux contenant principalement l'hydrocarbure halogéné produit dans l'étape (a) ; et
- un troisième flux contenant essentiellement les produits moins volatils que l'hydrocarbure halogéné (principalement le cocatalyseur et le catalyseur).

La distillation est réalisée de manière connue en soi, dans une ou, de préférence, plusieurs colonnes de distillation. De préférence, elle est menée sous pression réduite.

De manière préférée, le procédé selon l'invention comprend une étape (c), dans laquelle on renvoie à l'étape (a) tout ou partie du premier et /ou du troisième flux obtenus à l'étape (b), éventuellement après purification

supplémentaire. En cas de diminution du taux de conversion de l'oléfine halogénée, l'ajout d'un appoint de cocatalyseur frais et éventuellement de catalyseur frais permet de retrouver le taux de conversion initial. Ceci permet de limiter de manière très importante la consommation de catalyseur et de cocatalyseur, ainsi que la quantité de déchets à éliminer.

Un des principaux avantages du procédé selon l'invention est que le catalyseur reste à l'état dissous tout au long de l'étape (b) de séparation, ce qui évite une manipulation compliquée de composés solides. Un autre avantage du procédé est qu'il permet d'obtenir les hydrocarbures chlorés désirés avec une productivité et un rendement très élevés.

Les hydrocarbures halogénés obtenus selon le procédé de l'invention sont des précurseurs des analogues fluorés correspondants, lesquels peuvent être facilement obtenus par traitement avec du fluorure d'hydrogène en présence d'un catalyseur tel qu'un sel d'antimoine, un sel de titane, un sel de tantale, un sel d'étain ou un dérivé du chrome.

L'exemple ci-après illustre l'invention de manière non limitative.

Exemple

On a préparé du 1,1,1,3,3-pentachlorobutane au départ de 2-chloroprop-1-ène (2-CPe) et de tétrachlorure de carbone, par réaction entre ces réactifs en présence d'acétylacétonate de cuivre (II) et d'amine Primène® JM-T. Pour ce faire, on a introduit le 2-CPe, le CCl_4 , le catalyseur et l'amine dans un rapport molaire 1 / 2.2 / 0.02 / 0.22 dans un autoclave de 300 ml dont les parois internes sont recouvertes de téflon. L'appareil a ensuite été fermé hermétiquement, placé dans un four vertical et la température a été augmentée progressivement et maintenue à 90 °C pendant 1.5 heure. L'agitation a été assurée par un barreau magnétique placé dans le fond de l'autoclave. En fin de réaction, on a laissé refroidir l'autoclave, un échantillon de liquide a été prélevé à la seringue et dosé par une méthode chromatographique. La conversion du 2-CPe était de 99%.

On a alors soumis le mélange des produits réactionnels à une distillation. Le CCl_4 excédentaire a d'abord été soutiré par distillation, puis le 1,1,1,3,3-pentachlorobutane a ensuite été soutiré par distillation sous pression réduite. La solution restant dans le bouilleur de la colonne, essentiellement constituée du catalyseur dissous dans le cocatalyseur, a été transférée dans le réacteur de télomérisation, ainsi que le CCl_4 distillé. On y a rajouté du 2-chloroprop-1-ène et du tétrachlorure de carbone en quantité telle que le rapport molaire entre le 2-CPe, le CCl_4 , le catalyseur et l'amine était à nouveau de 1/1,2/0,02/0,22, puis on

- 8 -

a reproduit l'étape réactionnelle. Après 1,5 heure de réaction à 90 °C, le taux de conversion du 2-chloroprop-1-ène était de 92 %.

REVENDICATIONS

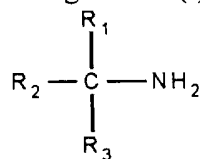
1 - Procédé de préparation d'un hydrocarbure halogéné comprenant au moins 3 atomes de carbone, par réaction catalytique entre un haloalcane et une oléfine halogénée comprenant les étapes suivantes :

- 5 (a) réaction entre un haloalcane et une oléfine halogénée en présence d'un catalyseur et d'un cocatalyseur dans les conditions adéquates pour produire l'hydrocarbure halogéné, le cocatalyseur étant choisi parmi les amines moins volatiles que l'hydrocarbure halogéné produit ;
- 10 (b) séparation par distillation du mélange de produits réactionnels issus de l'étape (a) en un premier flux comprenant les réactifs non consommés, un second flux comprenant l'hydrocarbure halogéné et un troisième flux comprenant le catalyseur et le cocatalyseur ;
- (c) recyclage éventuel des premier et troisième flux à l'étape (a).

2 - Procédé selon la revendication 1 lequel le cocatalyseur est une amine aliphatique comprenant de 8 à 25 atomes de carbone.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel le cocatalyseur est choisi parmi la nonylamine, la décylamine, la undécylamine, la dodécylamine.

4 - Procédé selon la revendication 2 dans lequel le cocatalyseur est une amine tert-alkyle répondant la formule générale (I)



20

dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 représentent des groupements alkyle en C1-C8

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel le catalyseur comprend au moins un composé du cuivre.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel l'étape (b) est réalisée dans plusieurs colonnes de distillation.

25

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel on renvoie à l'étape (a) tout ou partie du premier et /ou du troisième flux obtenus à l'étape (b).

- 10 -

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, appliqué à la fabrication du 1,1,1,3,3-pentachloropropane ou du 1,1,1,3,3-pentachlorobutane.



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

B0 7235
BE 9800807

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)
D,A	WO 97 07083 A (ALLIED SIGNAL INC) 27 février 1997 * le document en entier * ---	1-8	C07C17/278 C07C17/383 C07C19/01
A	US 5 792 893 A (CUPIT CHARLES RICHARD ET AL) 11 août 1998 * le document en entier * -----	1,6,7	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 juin 1999		Bonnevalle, E	
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	

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

BO 7235
BE 9800807

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.

24-06-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9707083 A	27-02-1997	US 5902914 A	11-05-1999
		AU 6602496 A	12-03-1997
		CA 2229200 A	27-02-1997
		CN 1199387 A	18-11-1998
		EP 0850210 A	01-07-1998

US 5792893 A	11-08-1998	AUCUN	
