

ROYAUME DE BELGIQUE



# BREVET D'INVENTION

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1011456A3

NUMERO DE DEPOT : 09700756

Classif. Internat. : C07D

Date de délivrance le : 07 Septembre 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 18 Septembre 1997 à 10H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)  
rue 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 OXIRANNE.

INVENTEUR(S) : Strebelle Michel, rue Scambre 84, B-1150 Bruxelles (BE); Gilbeau Patrick, chemin des Dames 64, B-7090 Braine-Le-Comte (BE); Balthasar Dominique, rue du Château Beyaerd 150, B-1120 Bruxelles (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) demandeur(s).

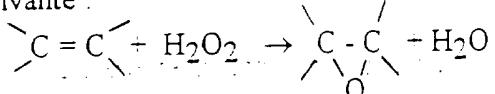
Bruxelles, le 07 Septembre 1999  
PAR DELEGATION SPECIALE :

PETIT M.  
Conseiller adjoint

Procédé de fabrication d'un oxiranne

La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un oxiranne, plus particulièrement à un procédé de séparation des constituants du mélange réactionnel obtenu lors de la réaction entre un composé oléfinique et un composé peroxydé dans un milieu liquide contenant un diluant.

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 un alcool. Ce procédé permet par exemple de synthétiser du 1,2-époxypropane ou du 1,2-époxy-3-chloropropane (épichlorhydrine) au départ, respectivement, de propylène ou de chlorure d'allyle, selon l'équation générale suivante :



Dans ce procédé connu, l'oxiranne est systématiquement obtenu en mélange avec l'alcool et de l'eau. Le mélange de produits réactionnels obtenu à la sortie du réacteur d'époxydation contient le plus souvent également des réactifs non transformés ainsi que, éventuellement, certaines impuretés des réactifs et divers sous-produits de réaction. La séparation du mélange de produits réactionnels en ses constituants par distillation présente de graves inconvénients. On a en effet observé que, lorsque l'on soumet ce mélange à une distillation, une fraction notable de l'oxiranne produit peut être dégradée par hydrolyse et/ou par alcoolysé. De plus, d'autres réactions parasites peuvent également intervenir entre différents constituants du mélange réactionnel lors de la distillation, affectant la productivité du procédé et pouvant compliquer l'obtention d'un oxiranne répondant aux exigences de pureté. Par exemple, lorsque ce procédé connu est appliqué à la synthèse d'épichlorhydrine par réaction entre du chlorure d'allyle et du peroxyde d'hydrogène dans du méthanol, le chlorure d'allyle, souvent utilisé en excès, et le méthanol peuvent former, dans des conditions habituelles de distillation, des quantités notables de 3-methoxyprop-1-ène, lequel peut générer du 1,2-époxy-3-méthoxypropane par réaction avec du peroxyde d'hydrogène. L'épichlorhydrine et le 1,2-époxy-3-méthoxypropane ont pratiquement le même

point d'ébullition. On ne peut par conséquent pas les séparer aisément par distillation.

L'invention a pour objet un procédé simple de fabrication d'un oxiranne par réaction entre un composé oléfinique et un composé peroxydé, qui permette 5 d'obtenir aisément l'oxiranne sous une forme substantiellement pure, sans dégradation d'une fraction notable de l'oxiranne lors de l'étape de séparation des constituants du mélange de produits réactionnels.

L'invention concerne dès lors un procédé de fabrication d'un oxiranne par 10 réaction entre un composé oléfinique et un composé peroxydé dans un milieu liquide renfermant un diluant qui est au moins partiellement soluble dans l'eau, selon lequel on recueille un mélange de produits réactionnels comprenant l'oxiranne, le diluant et de l'eau ainsi que, éventuellement des réactifs non convertis, on met ledit mélange en contact avec un solvant d'extraction de 15 manière à obtenir deux phases liquides distinctes, à savoir, d'une part, un extrait contenant au moins une partie du solvant d'extraction et au moins 10 % de la quantité d'oxiranne produit, et, d'autre part, un raffinat contenant au moins une partie du diluant et au moins une partie de l'eau, et on traite ensuite séparément 20 l'extract et le raffinat sous une forme substantiellement pure, soit par distillation ledit extract et ledit raffinat.

Le solvant d'extraction peut contenir un ou plusieurs composés.

Avantageusement, on utilise un solvant d'extraction qui dissout bien l'oxiranne et 25 dans lequel le diluant est très peu soluble. De préférence, on utilise un solvant d'extraction qui, en outre, dissout bien le composé oléfinique de départ. On préfère particulièrement un solvant d'extraction substantiellement stable et inerte chimiquement vis-à-vis des constituants du mélange de produits réactionnels dans 30 les conditions d'extraction, ainsi que dans l'étape ultérieure de distillation. On travaille de manière tout particulièrement préférée avec un solvant d'extraction dont la présence en faible quantité dans le milieu réactionnel, par exemple de l'ordre de 5 % en poids, n'a aucun effet négatif sur la réaction d'époxydation. Dans certains cas particulièrement avantageux, il est possible d'utiliser comme 35 solvant d'extraction le composé oléfinique de départ lui-même. Ceci s'avère particulièrement efficace lorsque le composé oléfinique est le chlorure d'allyle.

Des solvants d'extraction qui donnent de bons résultats sont ceux dont le poids spécifique diffère de celui du mélange de produits réactionnels d'au moins 0,02 g/cm<sup>3</sup>, en particulier d'au moins 0,04 g/cm<sup>3</sup>. Les meilleurs résultats sont 35 obtenus lorsque ces poids spécifiques diffèrent d'au moins 0,05 g/cm<sup>3</sup>.

On utilise habituellement des solvants d'extraction dont le point d'ébullition diffère de celui de l'oxiranne 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.

5 Des composés qui peuvent être utilisés comme solvant d'extraction dans le procédé selon l'invention sont les hydrocarbures saturés éventuellement halogénés comportant de 3 à 20 atomes de carbone, linéaires ou ramifiés, aliphatiques ou cycliques. On peut citer à titre d'exemples notamment le n-décane, le n-tridécane, le 1,2,3-trichloropropane et la décaline (décahydronaphtalène).

10 Le solvant d'extraction peut également être choisi parmi les hydrocarbures insaturés éventuellement halogénés comportant de 3 à 20 atomes de carbone. On peut citer à titre d'exemple le chlorure d'allyle.

15 Des solvants d'extraction particulièrement performants contiennent au moins un composé choisi parmi l'o-dichlorobenzène, le m-dichlorobenzène, le 1,3,5-triméthylbenzène, la décaline, l'o-chlorotoluène, le 1,2,3-trichloropropane, le chlorure d'allyle, le nitrobenzène, le n-décane et leurs mélanges.

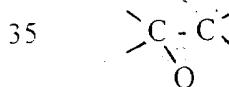
20 D'autres composés utilisables comme solvant d'extraction sont les hydrocarbures aromatiques contenant éventuellement des substituants alkylés, halogénés et/ou azotés, comportant de 6 à 12 atomes de carbone. On peut citer à titre d'exemples les o-, m- et p-xylènes, le 1,3,5-triméthylbenzène, les o-, m- et p-dichlorobenzènes, les o-, m- et p-chlorotoluènes et le nitrobenzène.

Il peut être avantageux d'utiliser un mélange d'au moins deux solvants différents. Il peut par exemple s'agir de mélanges d'un hydrocarbre aromatique tel que décrit plus haut avec un hydrocarbre aliphatique tel que décrit plus haut.

25 D'autres mélanges qui peuvent convenir sont les mélanges d'hydrocarbures aliphatiques. On peut citer à titre d'exemples les mélanges d'alcanes commercialisés sous le nom ISOPAR® H et caractérisés par un intervalle de températures d'ébullition de 175 à 185 °C. Il peut également s'agir de mélanges d'hydrocarbures aromatiques. On peut citer à titre d'exemples les mélanges

30 d'alkylbenzènes commercialisés sous le nom SOLVESSO® 150 et caractérisés par un intervalle de températures d'ébullition de 190 à 196 °C.

L'oxiranne préparé par le procédé selon l'invention et présent dans le mélange de produits réactionnels est un composé organique contenant généralement de 2 à 20 atomes de carbone et comportant au moins un groupe époxyde



De préférence, il comporte de 3 à 10 atomes de carbone. Il peut renfermer des atomes d'halogène, en particulier de chlore. Des exemples de composés oléfiniques utilisables dans le procédé selon l'invention sont le propylène, le 1-butène, le 2-méthyl-1-propylène, le 3-hexène, le 1-octène, le 1-décène et le chlorure d'allyle. Les composés oléfiniques préférés sont le propylène et le chlorure d'allyle. Des exemples d'oxirannes qui peuvent être séparés par le procédé selon l'invention sont le 1,2-époxypropane, le 1,2-époxybutane, le 1,2-époxy-2-méthylpropane, le 3,4-époxyhexane, le 1,2-époxyoctane, le 1,2-époxydécane et l'épichlorhydrine. Le procédé selon l'invention convient particulièrement bien pour la fabrication d'épichlorhydrine. Il donne également de très bons résultats pour la fabrication de 1,2-époxypropane.

10 Le diluant utilisé dans le procédé selon l'invention peut être choisi parmi tous

les solvants organiques qui sont au moins partiellement solubles dans l'eau. Des solvants qui conviennent bien sont les alcools. Les alcools préférés contiennent de 1 à 5 atomes de carbone et comportent un seul groupe -OH. On peut citer à titre d'exemples le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le butanol et le pentanol. Le plus souvent, il s'agit de méthanol ou de tert-butanol.

15 Le composé peroxydé 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.

20 Le mélange de produits réactionnels contient généralement au moins 1 % en poids d'oxiranne, le plus souvent au moins 5 % en poids. Habituellement, il en contient au plus 50 % en poids. De préférence, il n'en contient pas plus de 20 %.

25 Le mélange de produits réactionnels contient généralement au moins 30 % en poids de diluant, le plus souvent au moins 50 % en poids. Habituellement, il en contient au plus 90 % en poids. De préférence, il n'en contient pas plus de 75 %.

30 Typiquement, le mélange de produits réactionnels contient de 5 à 25 % d'eau.

35 La teneur en composé oléfinique non converti dans le mélange de produits réactionnels est généralement de 5 à 20 % en poids.

Le rapport molaire de la quantité de composé oléfinique mise en oeuvre à la quantité de composé peroxydé mise en oeuvre est généralement d'au moins 0,5, en particulier d'au moins 1. Le rapport molaire est habituellement inférieure ou égale à 10, en particulier à 4.

La mise en contact entre le solvant d'extraction et le mélange de produits réactionnels est effectuée selon les méthodes classiques d'extraction liquide-liquide. Avantageusement, on utilise une colonne d'extraction dans laquelle le mélange de produits réactionnels est mis en contact à contre-courant avec le solvant d'extraction.

La température à laquelle on met en contact le solvant d'extraction et le mélange de produits réactionnels n'est pas critique. Elle peut varier de 0 à 80 °C. En pratique, on travaille avantageusement à la température à laquelle a été réalisée la réaction entre le composé oléfinique et le composé peroxydé.

La mise en contact du solvant d'extraction avec le mélange de produits réactionnels est généralement réalisée à une pression qui peut varier de la pression atmosphérique à une pression de 30 bars. La pression est avantageusement supérieure ou égale à 1 bar et inférieure ou égale à 20 bars.

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

Les étapes ultérieures de distillation de l'extrait et du raffinat sont réalisées de manière classique et permettent de récolter aisément l'oxiranne sous une forme substantiellement pure, d'éliminer l'eau, de recycler le diluant et les réactifs non convertis à l'étape de fabrication de l'oxiranne et le solvant d'extraction à l'étape d'extraction du mélange de produits réactionnels.

Le procédé selon l'invention s'est révélé très avantageux pour séparer le 1,2-époxy-3-chloropropane des mélanges obtenus par réaction de chlorure d'allyle avec du peroxyde d'hydrogène dans un milieu liquide renfermant un alcool, en particulier du méthanol. Il convient également pour la séparation du 1,2-époxy propane des mélanges obtenus par réaction de propylène avec du peroxyde d'hydrogène.

#### Exemples 1 et 2 (conformes à l'invention)

On a mis en oeuvre un mélange de produits réactionnels comprenant 67,3 % en poids de méthanol, 10,0 % en poids de chlorure d'allyle, 12,0 % en poids d'épichlorhydrine et 10,7 % en poids d'eau. Le poids spécifique de ce mélange était de 0,85 kg/l.

On a mis en contact des volumes égaux de ce mélange et de solvant d'extraction. Après extraction (réalisée à température ambiante et sous pression atmosphérique), on a mesuré la concentration en épichlorhydrine dans l'extrait (exprimé en g d'épichlorhydrine par kg de solvant d'extraction) et dans le raffinat (exprimé en g d'épichlorhydrine par kg de méthanol). Le rapport de ces concentrations correspond au coefficient de partage.

Dans l'exemple 1 on a utilisé comme solvant d'extraction un mélange d'hydrocarbures aliphatiques saturés ISOPAR® H (présentant une intervalle de distillation de 175-185 °C et un poids spécifique de 0,76 kg/l). Le coefficient de partage était de 0,20.

Dans l'exemple 2 on a utilisé de la décaline comme solvant d'extraction. Le coefficient de partage était de 0,21.

#### Exemples 3 à 8 (conformes à l'invention)

Les opérations de l'exemple 1 ont été répétées à l'exception des volumes mis en oeuvre. 3 volumes de solvant d'extraction ont été mis en contact avec 1 volume de mélange de produits réactionnels. Différents solvants d'extraction ont été utilisés (voir tableau 1 qui indique également le poids spécifique et le point d'ébullition des solvants). Les coefficients de partage obtenus sont indiqués dans le tableau 1.

Tableau 1

Ex.	Nature	Solvant	Coefficient	
			Poids spécifique	Point d'éb.
3	2-chlorotoluène	1,08 kg/l	159 °C	0,61
4	nitrobenzène	1,20	211	0,57
5	1,2-dichlorobenzène	1,30	181	0,64
6	mélange d'alkyl-benzènes SOLVESSO® 150	0,89	190-196	0,59
7	1,2,3-trichloropropane	1,39	157	1,76
8	chlorure d'allyle	0,94	45	1,67

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de fabrication d'un oxiranne par réaction entre un composé oléfinique et un composé peroxydé dans un milieu liquide renfermant un diluant qui est au moins partiellement soluble dans l'eau, selon lequel on recueille un mélange de produits réactionnels comprenant l'oxiranne, le diluant et de l'eau ainsi que, éventuellement des réactifs non convertis, on met ledit mélange en contact avec un solvant d'extraction de manière à obtenir deux phases liquides distinctes, à savoir, d'une part, un extrait contenant au moins une partie du solvant d'extraction et au moins 10 % de la quantité d'oxiranne produit, et, d'autre part, un raffinat contenant au moins une partie du diluant et au moins une partie de l'eau, et on traite ensuite séparément par distillation ledit extrait et ledit raffinat.

2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le poids spécifique du solvant d'extraction diffère de celui du mélange de produits réactionnels d'au moins  $0,04 \text{ g/cm}^3$ , et où l'on traite ensuite séparément ledit extrait et ledit raffinat.

15 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le point d'ébullition du solvant d'extraction diffère de celui de l'oxiranne d'au moins  $5^\circ\text{C}$ .

20 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le solvant d'extraction est choisi parmi les hydrocarbures saturés éventuellement halogénés comportant de 3 à 20 atomes de carbone, les hydrocarbures insaturés éventuellement halogénés comportant de 3 à 20 atomes de carbone, les hydrocarbures aromatiques contenant éventuellement des substituants alkylés, halogénés et/ou azotés, comportant de 6 à 12 atomes de carbone, et leurs mélanges.

25 5 - Procédé selon la revendication 4, dans lequel le solvant d'extraction est choisi parmi l'o-dichlorobenzène, le m-dichlorobenzène, le 1,3,5-triméthylbenzène, la décaline, l'o-chlorotoluène, le 1,2,3-trichloropropane, le chlorure d'allyle, le nitrobenzène, le n-decane et leurs mélanges.

30 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le mélange de produits réactionnels est mis en contact à contre-courant avec le solvant d'extraction dans une colonne d'extraction liquide-liquide, à une température de 0 à  $80^\circ\text{C}$ .

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le rapport pondéral entre le solvant d'extraction et le mélange de produits réactionnels est au moins égal à 0,1 et ne dépasse pas 20.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel on renvoie le diluant et les réactifs non convertis, récoltés lors de la distillation, à l'étape de fabrication de l'oxiranne.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le composé peroxydé est le peroxyde d'hydrogène, le composé oléfinique est le chlorure d'allyle, le diluant est un alcool, de préférence du méthanol, et l'oxiranne est le 1,2-époxy-3-chloropropane.

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le composé peroxydé est le peroxyde d'hydrogène, le composé oléfinique est le propylène et l'oxiranne est le 1,2-époxypropane.

11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel on renvoie le diluant et les réactifs non convertis, récoltés lors de la distillation, à l'étape de fabrication de l'oxiranne.

12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel le rapport pondéral entre le solvant d'extraction et le mélange de produits réactionnels est au moins égal à 0,1 et ne dépasse pas 20.

13 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel le rapport pondéral entre le solvant d'extraction et le mélange de produits réactionnels est au moins égal à 0,1 et ne dépasse pas 20.



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

Numéro de la demande  
nationale

BO 6762  
BE 9700756

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 4 379 025 A (A. YUDOVICH ET AL.) 5 avril 1983 * le document en entier * ---	1-10	C07D301/32 C07D301/12
X	US 3 541 114 A (W.E. TAYLOR ET A.) 17 novembre 1970 * le document en entier * ---	1-10	
X	US 5 412 122 A (R.J. SAXTON ET AL.) 2 mai 1995 * le document en entier, en particulier colonne 9, lignes 27-33 * -----	1-10	
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)			
C07D			
1	Date d'achèvement de la recherche  22 mai 1998	Examinateur  Allard, M	
EPO FORM 1503 03 82 (P04C4B)	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 ..... G : membre de la même famille, document correspondant	

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

BO 6762  
BE 9700756

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.

22-05-1998

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4379025 A	05-04-1983	AUCUN	
US 3541114 A	17-11-1970	BE 709293 A DE 1643852 A FR 1551419 A GB 1186333 A NL 6800410 A	12-07-1968 13-05-1971 27-12-1968 02-04-1970 15-07-1968
US 5412122 A	02-05-1995	AUCUN	