

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 490 642**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 20233**

(54) Procédé de préparation de 4,4-diméthyl-dioxane-1,3 et produits préparés par ledit procédé.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 07 D 319/06.

(22) Date de dépôt..... 19 septembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 12 du 26-3-1982.

(71) Déposant : GANKIN V. J., SHAPIRO A. L., POLYAKOV S. A., SINITSYN A. V., BELGORODSKY  
I. M., TULCHINSKY E. A., LYADOV A. V., résidant en URSS.

(72) Invention de : V. J. Gankin, A. L. Shapiro, S. A. Polyakov, A. V. Sinitsyn, I. M. Belgorodsky, E.  
A. Tulchinsky, A. V. Lyadov.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,  
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention concerne le domaine de la synthèse organique, plus précisément la préparation d'isoprène à partir d'isobutylène et de formaldéhyde, et a notamment pour objet un procédé de préparation de 4,4-diméthyl-dioxane-1,3.

On connaît un procédé de préparation de 4,4-diméthyl-dioxane-1,3, appelé dans la suite de la présente description "DMD", qui est un produit intermédiaire dans la production de l'isoprène à partir de l'isobutylène et du formaldéhyde (voir, par exemple, le brevet français n° 1 368884) ce procédé consistant à mettre l'isobutylène en contact avec le formaldéhyde dans un milieu aqueux et étant caractérisé par le fait que l'isobutylène ou la fraction hydrocarbonée contenant celui-ci est mis en contact avec la solution aqueuse du formaldéhyde renfermant un catalyseur, l'acide sulfurique, à température et pression élevées. Le mélange réactionnel obtenu est séparé en une phase aqueuse et une phase organique. De cette dernière on extrait par rectification le DMD, alors que la phase aqueuse est soumise à une neutralisation par un alcali. Ensuite on sépare de la phase aqueuse, par voie de rectification, le formaldéhyde non converti et les produits organiques à bas point d'ébullition. Le produit de queue contenant, après rectification de la phase aqueuse, un mélange difficilement séparable de sulfates et de produits secondaires organiques à haut point d'ébullition est soumis à un nettoyage spécial.

Lors de la mise en œuvre du procédé décrit, il se forme une quantité élevée d'eaux usées polluées par les sulfates et les produits organiques biologiquement non décomposables. En outre, on constate une consommation excessive d'acide sulfurique et d'alcali et une perte inadmissible de produits organiques qui pourraient être utilisés ultérieurement.

Les procédés quelque peu plus avancés d'obtention du DMD consistent en ce que, après l'interaction de l'isobutylène avec le formaldéhyde, la phase aqueuse du mélange

réactionnel contenant un catalyseur sous forme d'un acide minéral est soumise à une recirculation suivant un circuit fermé, la concentration nécessaire du formaldéhyde dans la solution étant obtenue par addition à la phase aqueuse d'un formaldéhyde polymérisé ou gazéiforme avant de faire revenir ladite phase aqueuse au contact avec l'isobutylène (voir par exemple, le brevet français n° 1 294 716 et le brevet britannique n° 1 315 997).

Dans ces procédés, on a supprimé l'étape de neutralisation du catalyseur et, par conséquent, l'existence d'eaux usées contenant des sels et des produits organiques, tous les produits organiques qui se sont formés pouvant être séparés et utilisés. Cependant, la nécessité d'emploi à la place de la solution aqueuse de formaldéhyde habituelle d'un formaldéhyde polymérisé ou gazeux quidoit être obtenu par des techniques particulières, entraîne une augmentation des dépenses d'énergie, des besoins en équipements supplémentaires et des difficultés importantes d'ordre technologique, qui constituent évidemment de graves inconvénients de ces procédés.

Ces inconvénients sont éliminés dans un procédé connu de préparation du DMD, qui consiste à évaporer la phase aqueuse du mélange réactionnel, à mélanger le produit de queue avec la solution aqueuse de formaldéhyde préparé par une méthode classique (par exemple, par oxydation du méthanol), et à recycler le mélange ainsi obtenu de sorte qu'il revienne au stade de l'interaction avec l'isobutylène (voir, par exemple, le brevet français n° 1 314 355).

Dans ce dernier procédé, on utilise, en tant que catalyseur, des acides minéraux : acide sulfurique ou acide phosphorique. Toutefois, l'exécution du stade mentionné d'évaporation de la phase aqueuse contenant de tels catalyseurs est compliquée par leur forte action résinifiante sur les produits organiques, ce qui conduit à un colmatage par les résines de l'appareillage d'évaporation. Quand on utilise les catalyseurs mentionnés, on doit laver soigneusement la phase organique, étant donné que la pénétration de

l'acide sulfurique ou phosphorique aux stades ultérieurs de son traitement risquerait également de provoquer une résinification. De plus, les acides indiqués présentent un effet corrosif considérable vis-à-vis du matériau dont 5 est fabriqué le matériau réactionnel, ce qui nécessite le recours à des aciers hautement alliés. Il est à noter, en outre que les produits de la corrosion (les sels) s'accumulent dans la phase aqueuse en recirculation en provoquant une obstruction des canalisations et des organes de 10 recouvrement, de sorte qu'une partie de la phase aqueuse doit être extraite du système, neutralisée et soumise à une transformation spéciale.

L'invention a donc pour but, en modifiant la technologie de façon à utiliser un catalyseur acide inerte vis-à-vis 15 des produits organiques et possédant une faible activité corrosive, de faciliter l'évaporation de la phase aqueuse des produits de condensation et le traitement de la phase organique, de réduire les pertes de catalyseur et de produits de départ grâce au fait qu'il n'est pas nécessaire d'extraire 20 du système une partie de la phase aqueuse, et de diminuer la quantité d'eaux usées.

A cet effet, le procédé de préparation de 4,4-diméthyl-dioxane-1,3, du type comportant les stades de condensation de l'isobutylène avec le formaldéhyde dans un milieu aqueux, 25 en présence d'un catalyseur acide, de séparation des produits de condensation en une phase organique et une phase aqueuse, d'évaporation de ladite phase aqueuse, de mélange du produit de queue obtenu avec une solution aqueuse de formaldéhyde, et de recyclage de ce mélange 30 au stade de la condensation, est caractérisé, suivant l'invention en ce qu'on utilise, en tant que catalyseur acide, de l'acide carboxylique ou un mélange d'acides carboxyliques.

L'emploi de l'acide carboxylique ou d'un mélange 35 d'acides carboxyliques en qualité de catalyseur acide permet d'élever la fiabilité technologique du procédé et

de simplifier le matériel réactionnel, puisque les sels d'acides carboxyliques sont solubles dans la phase organique et peuvent donc être extraits du système en même temps que celle-ci, en évitant ainsi l'accumulation de produits de corrosion dans la phase aqueuse en recirculation.

En outre, la résinification au stade de l'évaporation de la phase aqueuse est supprimée et l'on peut employer, pour la fabrication de l'appareillage, des aciers à faible alliage.

Il est avantageux d'utiliser, en tant qu'acide carboxylique, de l'acide oxalique, qui contribue à obtenir une vitesse du processus la plus élevée possible.

Il est recommandé d'introduire l'acide carboxylique à raison de 0,1 à 20 % en masse rapportés à la phase aqueuse de formaldéhyde, de préférence de 1 à 6 % en masse, ce qui assure la vitesse requise du processus et un rendement suffisamment élevé en produits désirés.

Il est également recommandé d'effectuer, immédiatement après la séparation des produits de condensation, un mélange de la phase aqueuse avec la solution aqueuse de formaldéhyde, et ensuite seulement, l'évaporation de la phase aqueuse.

En mettant en œuvre le procédé de préparation de 4,4-diméthyl-dioxane-1,3 de la manière décrite, on supprime la concentration du catalyseur acide et des produits secondaires à haut point d'ébullition dans le produit de queue et l'on facilite le transport subséquent de la phase aqueuse dans les tuyauteries.

L'invention sera mieux comprise et d'autres buts, détails et avantages de celle-ci apparaîtront mieux à la lumière de la description explicative qui va suivre de différents modes de réalisation donnés uniquement à titre d'exemples non limitatifs.

Le procédé proposé de préparation de 4,4-diméthyl-dioxane-1,3 est mis en œuvre de la façon suivante.

En tant que matière formaldéhydique de départ, on

utilise une solution de formaldéhyde à concentration de 30 à 50 % en masse.

En qualité de matière de départ isobutylénique, on emploie de l'isobutylène liquéfié ou une fraction hydrocarbonée contenant de l'isobutylène.

On charge dans un autoclave chauffé, pourvu d'un agitateur, une solution aqueuse de formaldéhyde à concentration de 30 à 50 % en masse, un catalyseur acide, en qualité duquel on utilise soit un acide carboxylique, par exemple un acide trichloracétique, un acide maléique, un acide oxalique ou un acide ortho-nitrobenzoïque, soit un mélange d'acides carboxyliques, par exemple un mélange d'acides malonique et para-chlorobenzoïque, un mélange d'acides fumrique, oxalique et propane-1,2,3-tricarboxylique, un mélange d'acides orthophthalique et benzènehexacarboxylique ou un mélange d'acides oxalique et malonique, ainsi que de l'isobutylène liquéfié ou une fraction hydrocarbonée liquéfiée contenant de l'isobutylène.

Le contenu de l'autoclave est agité pendant 0,5 à 3,5 heures à une température de 50-120°C et une pression de 10-30 atm, ce qui assure un degré de conversion des réactifs suffisant pour les besoins pratiques et une haute sélectivité de la conversion des réactifs en produit désiré, le DMD.

On arrête ensuite l'agitation, on laisse refroidir la masse réactionnelle et on la sépare en une phase aqueuse et une phase organique, après quoi on les décharge successivement. Ensuite on procède à l'analyse des deux phases pour en déterminer la teneur en catalyseur, en formaldéhyde et en produits organiques formés, cette analyse étant effectuée par les méthodes connues d'essai chimique et de chromatographie gaz-liquide. En se basant sur les résultats de l'analyse, on calcule le degré de conversion des réactifs et la sélectivité de la conversion des réactifs en DMD.

La phase aqueuse déchargée est transférée dans la cuve d'une colonne de rectification et évaporée sous pression

atmosphérique ou sous vide, par exemple sous une pression de 10 à 300 mm Hg. Pendant le traitement sous vide, le formaldéhyde renfermé dans la phase aqueuse n'est extrait que dans une faible mesure, grâce à quoi, d'une part, les 5 dépenses encourues pour son évaporation sont réduites, et d'autre part, l'appareillage évaporateur est sensiblement moins corrodé. Puis le produit de queue est mélangé avec une solution aqueuse de formaldéhyde à concentration, par exemple, de 40 à 60 %, dont la quantité introduite est 10 suffisante pour assurer la compensation du formaldéhyde consommé lors de son interaction avec l'isobutylène. Le mélange obtenu est à nouveau chargé dans l'autoclave conjointement avec l'isobutylène liquéfié ou la fraction hydrocarbonée liquéfiée contenant l'isobutylène, après quoi 15 on recommence l'expérience décrite ci-dessus, et ainsi de suite.

Suivant un autre mode de réalisation, la phase aqueuse déchargée est d'abord mélangée avec la solution aqueuse de formaldéhyde, ensuite elle est transférée dans la cuve de 20 la colonne de rectification et évaporée. Le produit de queue obtenu est utilisé pour la synthèse du DMD.

La mise en œuvre du procédé de préparation de 4,4-diméthyl-dioxane-1,3 par la technique qui vient d'être décrite permet d'améliorer de 3 à 5 % la sélectivité de la 25 conversion du formaldéhyde et de l'isobutylène en produit désiré, par rapport au procédé connu mentionné précédemment.

On donne ci-dessous quelques exemples typiques mais non limitatifs illustrant certains aspects de la présente invention et mettant en évidence de façon la plus explicite 30 ses particularités et avantages.

#### Exemple 1

On charge dans un autoclave pourvu d'un agitateur 35 150 g d'une solution aqueuse de formaldéhyde à concentration de 40 % en masse, 80 g d'isobutylène liquéfié et 0,15 g d'acide trichloracétique. Le contenu de l'autoclave est agité à la température de 120 °C pendant 60 minutes.

Ensuite on arrête l'agitation, on refroidit l'autoclave et l'on décharge les phases aqueuse et organique, dans lesquelles on détermine ensuite la teneur en tous les produits par les techniques classiques d'analyse et de chromatographie.

La phase aqueuse déchargée de la masse réactionnelle est évaporée dans une colonne de rectification sous une pression de 10 mm Hg.

Le produit de queue obtenu par suite de l'évaporation (40 g) est mélangé avec 120 g d'une solution aqueuse de formaldéhyde à concentration de 43 % en masse, le mélange est de nouveau chargé dans l'autoclave conjointement avec l'isobutylène liquéfié et l'essai est recommencé. Ensuite, on décharge de l'autoclave les phases aqueuse et organique, on évapore la phase aqueuse, et ainsi de suite. Ces opérations sont répétées 10 fois, c'est-à-dire qu'on effectue 10 cycles de recirculation de la phase aqueuse de la masse réactionnelle.

Le degré de conversion du formaldéhyde dans les cycles est égal en moyenne à 86,6 %, et celui de la conversion de l'isobutylène, à 93,5 %. La sélectivité de la conversion du formaldéhyde en DMD dans les cycles est de 81,7 % en moyenne, et celle de la conversion de l'isobutylène, de 66,4 %.

25       Exemple 2.

L'essai est conduit d'une manière analogue à celle décrite dans l'exemple 1, avec la différence que, comme catalyseur, on emploie 1 g d'acide maléique et qu'on effectue l'essai à une température de 90 °C pendant 120 minutes.

30       L'évaporation de la phase aqueuse de la masse réactionnelle est exécutée sous une pression de 300 mm Hg.

Le degré de conversion du formaldéhyde dans les cycles est en moyenne de 84 %, et celui de l'isobutylène, de 90,3 %. La sélectivité de la conversion du formaldéhyde en DMD dans les cycles est en moyenne égale à 85,3 %, et celle de l'isobutylène, à 69,4 %.

Exemple 3.

L'essai est effectué comme dans l'Exemple 1, mais on utilise en tant que catalyseur 30 g d'acide oxalique et l'on conduit l'essai à la température de 50 °C durant 3,5 heures. L'évaporation de la phase aqueuse de la masse réactionnelle se fait sous une pression de 200 mm Hg.

Le degré de conversion du formaldéhyde dans les cycles est en moyenne de 81 %, et celui de l'isobutylène de 89,6 %. La sélectivité de la conversion du formaldéhyde en DMD dans les cycles constitue en moyenne 96,1 %, la valeur correspondante pour l'isobutylène constituant 87,9 %.

Exemple 4

L'essai est conduit d'une manière analogue à celle de l'exemple 1, mais on utilise en tant que catalyseur un mélange d'acides carboxyliques composé de 10 g d'acide malonique et de 5 g d'acide para-chlorobenzoïque. L'essai est effectué à la température de 85 °C pendant 150 minutes. L'évaporation de la phase aqueuse de la masse réactionnelle est opérée à la pression atmosphérique.

Le degré de conversion du formaldéhyde dans les cycles est en moyenne égal à 85,8 %, et celui de l'isobutylène, à 92,5 %. La sélectivité de la conversion du formaldéhyde en DMD dans les cycles est en moyenne de 86,6 %, et celle de l'isobutylène, de 70 %.

Exemple 5

L'essai est conduit de la même manière que dans l'Exemple 1, avec cette différence qu'on utilise en tant que catalyseur un mélange d'acides carboxyliques constitué de 0,5 g d'acide fumarique, de 0,5 d'acide oxalique et de 0,5 g d'acide propane-1,2,3-tricarboxylique. L'essai est exécuté à la température de 100 °C pendant 90 minutes. L'évaporation de la phase aqueuse de la masse réactionnelle s'opère à la pression de 100 mm Hg.

Le degré de conversion du formaldéhyde dans les cycles est en moyenne de 87,5 % et celui de l'isobutylène, de 93 %. La sélectivité de la conversion du formaldéhyde en DMD dans les cycles est égale en moyenne à 84,5 %, celle de

l'isobutylène étant de 68,7 %.

Exemple 6

On charge dans un autoclave muni d'un agitateur 290 g  
d'une solution aqueuse de formaldéhyde à concentration de  
5 35 % en masse, 10 g d'acide ortho-nitrobenzoïque et 250 g  
de fraction isobutane-isobutylénique liquéfiée renfermant  
45 % en masse d'isobutylène. Le contenu de l'autoclave est  
agité à la température de 95 °C durant 180 minutes. Ensuite  
10 on cesse l'agitation, on refroidit l'autoclave et on  
décharge la phase aqueuse et la phase organique, après  
quoi on les analyse pour en déterminer la teneur en tous  
les composants par les méthodes connues d'essai chimique et  
de chromatographie gaz-liquide.

La phase aqueuse séparée de la masse réactionnelle et  
15 déchargée est envoyée à l'évaporation dans une colonne de  
rectification sous une pression de 50 mm Hg.

Le produit de queue obtenu après l'évaporation (110 g)  
est mélangé avec 175 g de solution aqueuse de formaldéhyde  
à concentration de 51 % en masse, le mélange est de nouveau  
20 chargé dans l'autoclave en même temps que la fraction  
isobutane-isobutylénique liquéfiée et l'essai est répété.  
Ensuite on décharge de l'autoclave les phases aqueuse et  
organique, on évapore la phase aqueuse et ainsi de suite.  
On recommence 15 fois les opérations indiquées, en d'autres  
25 termes on opère 15 cycles de recirculation de la phase aqueuse  
de la masse réactionnelle.

Le degré de conversion du formaldéhyde dans les cycles  
est en moyenne de 84 %, celui de l'isobutylène étant égal  
30 à 89 %. La sélectivité de la conversion du formaldéhyde en  
DMD dans les cycles est en moyenne de 84,5 %, et celui de  
l'isobutylène, de 69,6 %.

Exemple 7

L'essai est conduit d'une manière analogue à celle  
décrite dans l'Exemple 6, mais en employant en tant que  
35 catalyseur un mélange d'acides carboxyliques contenant  
2 g d'acide orthophtalique et 5 g d'acide benzène-hexa-

carboxylique. L'essai s'opère à la température de 85 °C pendant 200 minutes. L'évaporation de la phase aqueuse de la masse réactionnelle est effectuée sous la pression de 500 mm Hg.

5        Le degré de conversion du formaldéhyde dans les cycles est en moyenne égal à 85,4% et celui de l'isobutylène à 89,5 %. La sélectivité de la conversion du formaldéhyde en DMD dans les cycles est de 86,7 % en moyenne, celle de l'isobutylène, de 70 %.

10      Exemple 8

On charge dans un autoclave muni d'un agitateur, 520 g d'une solution aqueuse de formaldéhyde à concentration de 45 % en masse, 45 g d'acide oxalique, 10 g d'acide malonique et 426 g d'une fraction butylène-isobutylénique liquéfiée renfermant 44 % en masse d'isobutylène. Le contenu de l'autoclave est agité à la température de 70 °C pendant 150 minutes. L'agitation terminée, on fait refroidir l'autoclave et on décharge les phases aqueuse et organique pour en déterminer la teneur en tous les composants par les techniques connues d'analyse chimique et de chromatographie gaz-liquide.

25      La phase aqueuse déchargée est mélangée avec 800 g d'une solution aqueuse de formaldéhyde à concentration de 47 % en masse, puis est évaporée dans une colonne de rectification sous la pression de 100 mm Hg.

30      Après évaporation, on charge à nouveau dans l'autoclave 575 g de produit de queue conjointement avec la fraction butylène-isobutylénique liquéfiée, et on recommence l'essai. Ensuite on décharge de l'autoclave les phases aqueuse et organique, on mélange la phase aqueuse avec la solution aqueuse de formaldéhyde, on l'évapore, et ainsi de suite. On recommence ces opérations 20 fois, c'est-à-dire qu'on réalise 20 cycles de recirculation de la phase aqueuse du liquide réactionnel.

35      Le degré de conversion du formaldéhyde dans les cycles est en moyenne de 70 %, celui de l'isobutylène, de 83,6 %.

La sélectivité de la conversion du formaldéhyde en DMD dans les cycles constitue en moyenne 92,4 %, celle de l'isobutylène étant égale à 86,8 %.

Dans les exemples décrits de réalisation de la pré-sente invention, on a utilisé pour plus de clarté une terminologie restreinte, étant cependant entendu que l'invention n'est nullement limitée aux termes adoptés ici, chacun d'eux couvrant également tous les équivalents pouvant remplir la même fonction et utilisés pour résoudre les mêmes problèmes.

D'autre part, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits, ainsi que leurs combinaisons, si celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en œuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.

## R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de préparation de 4,4-diméthyl-dioxane-1,3, du type comportant les stades suivants: condensation de l'isobutylène avec le formaldéhyde dans un milieu aqueux en présence d'un catalyseur acide ; séparation des produits de condensation en une phase organique et une phase aqueuse; évaporation de la dite phase aqueuse ; mélange du produit de queue obtenu avec la solution aqueuse de formaldéhyde ; et recyclage du mélange ainsi obtenu au stade de la condensation, caractérisé en ce qu'on utilise, en tant que catalyseur acide, de l'acide carboxylique ou un mélange d'acides carboxyliques.
- 5 2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise, en tant qu'acide carboxylique de l'acide oxalique
3. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2 caractérisé en ce qu'on introduit l'acide carboxylique à 15 raison de 0,1 à 20 % en masse rapportés à la phase aqueuse de formaldéhyde.
4. Procédé suivant l'une des revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce qu'immédiatement après la séparation des produits de condensation, on effectue le mélange de la 20 phase aqueuse avec la solution aqueuse de formaldéhyde, et ensuite seulement, on évapore la phase aqueuse.
5. 4,4-diméthyl-dioxane-1,3, caractérisé en ce qu'il est obtenu par le procédé faisant l'objet de l'une des revendications 1, 2, 3 et 4.