

PROCEDE DE FABRICATION D'ACIDES ET ESTERS OMEGA-BROMOALCANOÏQUES**[Domaine technique]**

La présente demande de brevet concerne un procédé de production en continu d'acides et esters ω -bromoalcanoïques par hydrobromuration. Elle concerne également un procédé de production d'acide et d'esters aminocarboxyliques et de polyamide ou de copolyamide à partir desdits acides ou esters ω -bromoalcanoïques.

[Technique antérieure]

Les acides ou esters ω -bromoalcanoïques, notamment les composés de formule (II) ci-dessous :



sont des précurseurs intéressants dans l'industrie des polymères. En particulier, ils constituent des intermédiaires des aminoacides et aminoesters nécessaires pour la fabrication de polyamides. Ainsi, l'acide 11-bromoundécanoïque est le précurseur de l'acide 11-aminoundécanoïque utilisé à l'échelle industrielle pour la fabrication du polyamide 11.

Ces composés peuvent être obtenus par hydrobromuration d'un acide ou ester carboxylique à insaturation terminale, de formule (I) :



dans laquelle n est un entier compris entre 7 et 9, R est choisi parmi H ou un radical alkyle comportant de 1 à 10 atomes de carbone linéaire ou ramifié. L'hydrobromuration est réalisée par addition de type anti-Markovnikov d' HBr sur le composé de formule (I) en présence d'un initiateur radicalaire et d'un ou plusieurs solvants.

Bien qu'il soit possible de réaliser l'hydrobromuration en mode batch, cela nécessite des interventions récurrentes, pose des difficultés pour récupérer l' HBr gazeux résiduel, et est délicat à maîtriser en raison de la forte exothermie de la réaction. L'hydrobromuration est donc généralement réalisée en continu.

Le brevet FR 928 265 déjà ancien décrit l'hydrobromuration d'acide 10-undécénoïque en continu dans une colonne maintenue à une température de 30°C traversée par une solution d'acide 10-undécénoïque dans le toluène et, à contrecourant, de l' HBr en excès et d'air. Ce procédé fonctionne bien mais produit environ 20% d'acide 10-bromoundécanoïque, ce qui limite fortement le rendement. Semyonov et al. proposent (Maslozhirova Promyshlennost 1971, vol 37, p31-33) un tel procédé ayant un rendement nettement supérieur ($> 90\%$) dans lequel la réaction est conduite dans le toluène dans un réacteur piston à une température de $0 - 5^\circ\text{C}$. Le refroidissement du réacteur à une température très basse rend ce procédé peu économe en énergie et nécessite des investissements coûteux.

- Le brevet CN 103804209 B décrit l'hydrobromuration de l'acide 10-undécénoïque en continu dans un système de deux réacteurs agités en série. On injecte un mélange d'acide 10-undécénoïque dans le toluène et le benzène, 1 à 5% en poids d'azobisisobutyronitrile ou de peroxyde de benzoyle comme initiateur radicalaire et d'HBr dans le premier réacteur agité, maintenu à une température de 10 - 30°C
- 5 avec un temps de séjour de 30 à 90 minutes. Le milieu réactionnel du premier réacteur est soutiré en continu et injecté dans un équipement de séparation chauffé à 65 - 80°C. L'HBr résiduel dégagé sous forme de gaz est renvoyé vers le premier réacteur. Le rendement maximum indiqué est de 92.1%. Ce procédé requiert un temps de séjour prolongé pour un rendement modéré. Par ailleurs, la quantité importante d'initiateur radicalaire peut être la source de résidus gênants dans le produit.
- 10 L'ensemble de ces procédés continus opèrent avec du benzène, un solvant cancérigène et mutagène, et/ou du toluène, un solvant susceptible de produire du bromure de benzyle, un composé lacrymogène.
- Or on recherche aujourd'hui de plus en plus à remplacer le benzène et le toluène, par d'autres solvants ayant un profil de toxicité plus favorable ou générant moins de sous-produits.
- 15 Le brevet EP 3 030 543 B1 propose un procédé d'hydrobromuration d'acide 10-undécénoïque en continu permettant de remplacer au moins partiellement le benzène par du cyclohexane et/ou du méthylcyclohexane. Dans ce procédé, on fait réagir l'acide 10-undécénoïque avec de l'HBr sous forme liquide. Le document enseigne que la mise en œuvre du procédé dans une colonne à contre-courant avec modification de solvant entraîne une perte de rendement, laquelle peut être compensée lorsque
- 20 l'on utilise deux réacteurs successifs, le premier avec un écoulement turbulent et le second un écoulement laminaire. Ce procédé présente comme inconvénient de nécessiter un HBr sous forme liquide, ce qui a pour conséquence des contraintes en matière de pureté d'HBr et des dépenses énergétiques et des investissements considérables pour refroidir l'HBr ou une solution d'HBr à des températures nettement en dessous de 0°C afin que la solubilité du HBr soit suffisante.

25

[Résumé de l'invention]

- L'invention a donc pour but de proposer un procédé de synthèse en continu d'acides et esters ω -bromoalcanoïques par hydrobromuration ne mettant pas en œuvre de benzène et/ou de toluène, qui présente un rendement en produit de formule (II) satisfaisant, de préférence d'au moins 92% et en
- 30 particulier d'au moins 94%.

Selon un mode de réalisation, l'invention a pour but de proposer un procédé de synthèse en continu économe en énergie, notamment ne nécessitant ni pression élevée ni une température en dessous de 5°C.

- Selon un autre mode de réalisation, l'invention a pour but de proposer un procédé de synthèse en
- 35 continu permettant l'utilisation d'HBr contaminé par de l'hydrogène, de l'HCl ou de l'eau.

Selon un autre mode de réalisation, l'invention a pour but de proposer un procédé de synthèse en continu permettant de réduire la quantité d'HBr apporté au procédé, ce composé étant coûteux à produire et à éliminer.

Selon encore un autre mode de réalisation, l'invention a pour but de proposer un procédé de synthèse
5 en continu avec un temps de séjour réduit, notamment inférieur à 30 minutes, et tout particulièrement inférieur à 15 minutes.

Selon un autre mode de réalisation, l'invention a pour but de proposer un procédé de synthèse en continu permettant de produire un composé de formule (II) comportant pas ou peu d'impuretés.

Selon un autre mode de réalisation, l'invention a pour but de proposer un procédé de synthèse en
10 continu ne nécessitant pas d'initiateurs radicalaires solides, qui sont des réactifs à risque de décomposition violente.

Selon un autre mode de réalisation, l'invention a pour but un procédé de production d'acide ou d'ester aminocarboxylique à partir d'un composé de formule (II).

Selon un autre mode de réalisation enfin, l'invention a pour but un procédé de production d'un
15 polyamide ou copolyamide à partir d'un composé de formule (II).

Or la présente invention repose sur la constatation qu'il est possible de remplacer le benzène et le toluène, dans la production en continu d'acides et esters ω -bromoalcanoïques par hydrobromuration par des solvants aliphatiques tout en conservant un rendement élevé sous condition d'assurer un excès molaire suffisant d'HBr pendant la réaction.

20 Afin d'obtenir un rendement élevé en composé de formule (II), il est important de bien maîtriser les conditions thermiques car une température élevée favorise l'apparition d'espèces ne portant pas le brome en fin de chaîne.

Aussi, selon un premier aspect, l'invention a pour objet un procédé de synthèse en continu d'un composé de formule (II) $\text{Br}-(\text{CH}_2)_{n+2}-\text{COOR}$, comprenant une étape consistant en :

25 (a) l'hydrobromuration d'un composé de formule (I) $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOR}$:
où, dans les formules (I) et (II) n est un entier compris entre 7 et 9, et R est choisi parmi H ou un radical alkyle comportant de 1 à 10 atomes de carbone linéaire ou ramifié, notamment méthyle, éthyle, isopropyle ou propyle,
avec de l'HBr en présence d'un initiateur radicalaire et d'au moins un solvant ;

30 ledit procédé étant caractérisé en ce que la réaction est conduite en l'absence de benzène et de toluène et en ce qu'à l'étape (a), l'HBr est injecté dans le mélange réactionnel sous forme gazeuse et en excès stœchiométrique.

Avantageusement, le ratio entre le débit molaire d'HBr injecté à l'étape (a) et le débit molaire du composé de formule (I) injecté à l'étape (a) est de 1.2 à 3, de préférence de 1.3 à 2.2, plus
35 préférentiellement de 1.4 à 2, et en particulier de 1.5 à 1.9.

Selon un mode de réalisation, le flux de sortie du réacteur du mélange réactionnel liquide à l'issue de l'étape (a) comporte au moins 2%, de préférence au moins 3%, et plus préférentiellement au moins 3.5% et en particulier au moins 4% en poids d'HBr.

De préférence, le procédé de l'invention comporte en outre les étapes subséquentes consistant en :

- 5 (b) la séparation de l'HBr en excès du mélange réactionnel liquide issu de l'étape (a) ;
(b1) en option, séparation de l'HBr en excès du mélange réactionnel gazeux issu de l'étape (a);
et
(c) le recyclage de l'HBr séparé à l'étape (b) et (b1) le cas échéant vers l'étape (a).

Avantageusement, le procédé de l'invention comporte les étapes consistant en :

- 10 (a1) introduction du composé de formule (I), de l'HBr, de l'initiateur et du ou des solvants dans un premier réacteur à une température appropriée pour un temps de séjour approprié ;
(a2) soutirage du mélange réactionnel du premier réacteur et introduction dans un équipement de séparation ; le cas échéant suivies par une étape subséquente de :
15 (b) séparation de l'HBr résiduel du mélange réactionnel ; et
(c) recyclage de l'HBr séparé vers l'étape (a1).

L'étape (a) peut être réalisée dans un milieu réactionnel saturé en HBr. Elle peut être conduite à une température comprise entre 5 et 50°C, de préférence entre 10 et 40°C et tout particulièrement de 20 à 30°C.

- 20 L'initiateur radicalaire peut être de l'oxygène moléculaire utilisé tel quel ou en mélange avec des gaz inertes, par exemple l'air ou l'air enrichi en oxygène.

Le premier réacteur peut être notamment une cuve agitée avec un turbine auto-aspirante ou un réacteur à boucle à jet comportant un venturi. L'équipement de séparation peut être en particulier une cuve agitée ou une colonne.

- 25 Avantageusement, le procédé selon l'invention est conduit en l'absence de solvant aromatique.

Le produit de formule (I) peut être choisi parmi l'acide 11-bromoundécanoïque, l'acide 10-bromodécanoïque et l'acide 9-bromononanoïque.

- Le solvant peut être choisi parmi le cyclohexane, méthylcyclohexane, méthylcyclopentane, n-hexane, 2-méthylhexane, 3-méthylhexane, n-heptane, isooctane, éther de pétrole, tétraline, 1,1,1-trichloroéthane, dibromoéthane, chloroforme, tétrachlorure de carbone, tétrachloréthylène, 1-bromopropane, carbonate de diméthyle, tétrahydrofurane, 1,4 dioxane, 2-méthyltétrahydrofurane, tétrahydropyrane, 1-propoxypropane, 1-éthoxybutane, 2-isopropoxypropane, acétonitrile et leurs mélanges.
- 30

Selon un autre aspect, l'invention concerne un procédé de synthèse d'un composé de formule (III) $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{n+2}\text{-COOR}$, comprenant une étape consistant en :

- 35

- (i) ammonolyse sur le composé de formule (II) obtenu par le procédé ci-dessus; et
- (ii) séparation du composé de formule (III) $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{n+2}\text{-COOR}$ formé.

Selon un autre aspect enfin, l'invention concerne un procédé de synthèse de polyamide ou
5 copolyamide comportant l'étape de polycondensation du composé de formule (III) obtenu par le
procédé ci-dessus, seul ou en mélange avec d'autres monomères.

[Brève description des figures]

L'invention sera mieux comprise au regard de la description qui suit et des figures, lesquelles
10 montrent :

- Fig. 1 : un schéma d'installation pour la mise en œuvre d'un procédé selon un mode de réalisation de l'invention ;
- Fig 2 : un schéma d'installation pour la mise en œuvre d'un procédé selon un mode de réalisation de l'invention comportant un venturi et un échangeur externe de chaleur ;
- 15 Fig. 3 : un schéma d'installation pour la mise en œuvre d'un procédé selon un mode de réalisation de l'invention comportant un venturi.

[Description des modes de réalisation]

Définition des termes

20 On entend, dans le cadre du présent exposé, par le terme « **excès stœchiométrique** », dans le contexte d'un procédé en continu, » un débit molaire de réactif supérieur à celui requis pour la réaction envisagée. Par exemple, il faut une mole/heure d'HBr pour réaliser l'hydrobromuration d'une mole/heure de composé de formule (I). Aussi, un ratio du débit molaire d'HBr / débit molaire du composé de formule (I) > 1 constitue un excès stœchiométrique d'HBr.

25 On entend, dans le cadre du présent exposé, par le terme « **temps de séjour** » le ratio entre le volume occupé par le mélange réactionnel liquide et la somme des débits volumique de composé de formule (I) et de solvants apportés au procédé.

On entend, dans le cadre du présent exposé, par le terme « **acides ou esters ω -bromoalcanoïques** » désigner des acides ou esters alcanoïques portant au moins un atome de brome sur l'atome de carbone
30 terminal. Préférés sont les acides ou esters ω -alcanoïques à chaîne linéaire.

Le procédé de l'invention vise à produire en particulier des acides ou esters ω -bromoalcanoïques de formule (II) ci-dessous :



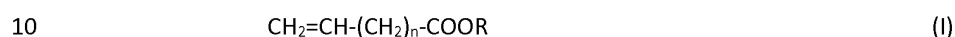
dans laquelle n est un entier compris entre 7 et 9, et R est choisi parmi H ou un radical alkyle comportant de 1 à 10 atomes de carbone linéaire ou ramifié, notamment méthyle, éthyle, isopropyle ou propyle.

Le procédé est particulièrement intéressant pour la fabrication de l'acide 12-bromododécanoïque

5 l'acide 11-bromoundécanoïque et de l'acide 10-bromodécanoïque.

Composé de formule (I)

Les acides ou esters ω -bromoalcanoïques de formule (II) peuvent être obtenus par hydrobromuration d'un acide ou ester carboxylique à insaturation terminale, de formule (I) :



dans laquelle n est un entier compris entre 7 et 9, et R est choisi parmi H ou un radical alkyle comportant de 1 à 10 atomes de carbone linéaire ou ramifié, notamment méthyle, éthyle, isopropyle ou propyle.

Le composé de formule (I) est avantageusement l'acide 10-décénoïque, l'acide 11-undécénoïque ou
15 l'acide 12-dodécénoïque ou un de leurs esters, notamment leur ester méthylique, éthylique, isopropylique ou propylique.

Ces composés sont disponibles dans le commerce ou peuvent être synthétisés en mettant en œuvre des réactions de chimie organique classiques. Certains de ces composés peuvent être obtenus en partant de matières de départ durables car d'origine végétale. Ainsi, l'acide 11-undécénoïque est
20 avantageusement à partir d'huile de ricin, comme décrit notamment dans FR 952985.

Les composés de formule (I) sont de préférence mis en œuvre sous forme liquide, soit sous forme fondue ou en solution dans un solvant adapté.

Avantageusement, on met en œuvre le composé de formule (I) à une température de 10 à 70°C, et en particulier de 20 à 50°C.

25

HBr

L'HBr est disponible dans le commerce ou peut être produit par réaction de brome avec de l'hydrogène ou être le coproduit d'une autre réaction, par exemple la bromation d'un composé aromatique.

Lorsque le procédé de l'invention est utilisé pour la fabrication d'acides aminocarboxyliques à partir
30 d'acide ω -bromoalcanoïque notamment pour la fabrication de polyamides, l'HBr peut être obtenu avantageusement par :

- (i) réaction de l'acide ω -bromoalcanoïque avec l'ammoniac en solution aqueuse pour former un mélange réactionnel comprenant l'acide ω -aminocarboxylique correspondant et du bromure d'ammonium ;

- (ii) séparation du mélange réactionnel de l'acide ω -aminocarboxylique et d'une solution aqueuse riche en bromure d'ammonium ;
- (iii) mise en contact de la solution aqueuse riche en bromure d'ammonium obtenue avec de la soude pour former de l'ammoniac et une solution aqueuse riche en bromure de sodium ;
- (iv) purification de la solution aqueuse riche en bromure de sodium obtenue afin d'éliminer les impuretés organiques ;
- (v) mise en contact de la solution aqueuse riche en bromure de sodium purifiée obtenue avec du chlore pour former du brome et une solution aqueuse riche en chlorure de sodium ; et
- (vi) réaction du brome obtenu avec de l'hydrogène pour former du bromure d'hydrogène.

L'HBr peut être utilisé pur mais l'un des avantages du procédé de l'invention est qu'il permet aussi son utilisation en mélange avec d'autres gaz tels l'hydrogène, l'HCl, le dioxyde de carbone ou l'eau. Généralement, la teneur totale de l'HBr en d'autres gaz est néanmoins inférieure à 30% molaire, avantageusement inférieure à 20% molaire et tout particulièrement inférieure à 10% molaire par rapport à l'HBr. Par ailleurs, la teneur en eau de l'HBr est avantageusement inférieure à 3%, avantageusement 1% molaire par rapport à l'HBr.

Selon l'invention, l'HBr est introduit dans le mélange réactionnel à l'étape (a) sous forme gazeuse. Néanmoins, l'HBr peut se solubiliser partiellement ou totalement dans le milieu réactionnel comportant le composé de formule (I), le solvant, ainsi que le produit de formule (II), milieu réactionnel qui est le plus souvent sous forme liquide.

Le débit d'HBr injecté dans le mélange réactionnel à l'étape (a) est la somme de l'HBr apporté au procédé et le cas échéant de l'HBr recyclé.

Les inventeurs ont constaté que la sélectivité et de ce fait le rendement de la réaction d'hydrobromuration est favorisée en présence d'une quantité élevée d'HBr solubilisé dans le milieu réactionnel, ce qui est obtenu en injectant un large excès stœchiométrique d'HBr dans le milieu réactionnel.

Selon le procédé de l'invention, le ratio des débits molaires entre l'HBr injecté dans le mélange réactionnel à l'étape (a) et le composé de formule (I) injecté à l'étape (a) sera le plus souvent de 1.2 à 3, de préférence de 1.3 à 2,2, plus préférentiellement de 1.4 à 2, et en particulier de 1.5 à 1.9. On entend ici et dans ce qui suit le ratio molaire d'HBr pur avec le composé de formule (I), à l'exclusion de tout autre gaz ou humidité éventuellement présents.

Une fois injecté dans le mélange réactionnel, l'HBr peut se solubiliser dans le mélange réactionnel et être disponible pour la réaction visée. L'HBr en excès de sa solubilité dans le mélange réactionnel ou

qui n'arrive pas à se solubiliser dans le milieu réactionnel peut être évacué du réacteur sous forme gaz, notamment pour réguler la pression.

Par ailleurs, la part des autres gaz apportés avec l'HBr qui n'est pas solubilisée dans le milieu réactionnel peut être de même évacuée du réacteur.

5 Avantageusement, l'HBr non consommé par la réaction subsiste dans le mélange réactionnel comme HBr résiduel et peut alors être évacué sous cette forme. Avantageusement, le flux de sortie du réacteur du mélange réactionnel liquide comporte au moins 2%, de préférence au moins 3%, et plus préférentiellement au moins 3.5% et en particulier au moins 4% en poids d'HBr, par rapport au poids du flux de sortie liquide du réacteur.

10 En effet, il a été constaté que dans ces conditions, le rendement en composé de formule (II) était maximal.

Comme il sera expliqué plus en détail plus loin, il est possible de recycler l'HBr résiduel, après séparation du mélange réactionnel liquide soutiré au réacteur. De même, il est possible de recycler une partie de l'HBr évacué du réacteur sous forme gaz.

15 La quantité d'HBr recyclé peut varier, en fonction du ratio molaire d'HBr total injecté dans le milieu réactionnel, du transfert gaz liquide, mais aussi le cas échéant des conditions de séparation du mélange réactionnel. De préférence, l'HBr recyclé présente un ratio molaire avec le composé de formule (I) supérieur à 0.2 et inférieur à 1.5. Le plus souvent ce ratio molaire sera de 0.3 à 1, de préférence de 0.4 à 0.9, plus préférentiellement de 0.5 à 0.8.

20 Lorsque l'on conduit le procédé de l'invention avec recyclage de l'HBr, l'HBr apporté au procédé est de préférence injecté en excès stœchiométrique, et présente donc un ratio molaire avec le composé de formule (I) supérieur à 1. Le plus souvent ce ratio molaire sera de 1.01 à 1.5, de préférence de 1.02 à 1.4, plus préférentiellement de 1.03 à 1.3, et en particulier de 1.03 à 1.2.

25 Les inventeurs ont découvert que l'utilisation du recyclage d'HBr permet d'augmenter la sélectivité et le rendement tout en minimisant la consommation d'HBr et les rejets dans l'environnement de l'excès d'HBr.

Plusieurs moyens permettent d'ajuster le débit d'HBr résiduel dans le flux de sortie liquide du réacteur.

Le débit peut être déterminé par les moyens habituels d'analyse du HBr, notamment par argentimétrie, titrage acido-basique ou chromatographie ionique.

30 Lorsque la teneur en HBr résiduel dans le flux de sortie liquide du réacteur est jugée trop faible, le débit en HBr apporté au procédé pourra être augmenté.

Alternativement, si la phase liquide contenant le composé (II) après l'étape de séparation de l'HBr décrite plus loin contient plus de 0.1% massique en poids d'HBr, le débit d'HBr recyclé pourra être augmenté en améliorant les conditions de séparation de l'HBr résiduel lors de l'étape de séparation

de l'HBr, par exemple en augmentant la température de l'étape de séparation de l'HBr comme indiqué plus loin.

Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, on assure un excès stœchiométrique d'HBr dans le milieu réactionnel de l'étape (a) en contrôlant le débit d'HBr évacué du réacteur sous forme gaz. Ce

5 contrôle peut être réalisé par exemple en mesurant le débit gazeux total évacué du réacteur et la concentration en HBr de ce gaz. Le ratio entre le débit molaire gazeux d'HBr évacué du réacteur et celui de l'HBr apporté au réacteur est de préférence compris entre 0.01 et 0.5, plus préférentiellement compris entre 0.02 et 0.4, plus préférentiellement compris entre 0.03 et 0.3 et en particulier compris entre 0.03 et 0.2.

10

Solvants

Selon l'invention, le procédé ne met pas en œuvre du benzène ou du toluène.

De manière générale, les solvants appropriés pour le procédé de l'invention sont des solvants organiques inertes qui solubilisent le composé de formule (I) et le produit de la réaction de formule (II)

15 ainsi que l'HBr à la température de la réaction.

Des solvants appropriés peuvent être choisis parmi les composés aliphatiques ou cycloaliphatiques, notamment les alcanes linéaires ou ramifiés comportant 1 à 10 atomes de carbone le cas échéant substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène, notamment brome ou chlore, groupes alkoxy ou groupes nitrile ; les composés cycloaliphatiques, notamment les cycloalcanes comportant un cycle de

20 4 à 8 atomes de carbone éventuellement substitué et/ou interrompu, notamment par un ou plusieurs atomes d'oxygène. Certains solvants peuvent être des esters, notamment des esters de carbonate.

Parmi les solvants adaptés, on peut citer notamment le cyclohexane, méthylcyclohexane, méthylcyclopentane, n-hexane, 2-méthylhexane, 3-méthylhexane, n-heptane, isooctane, éther de pétrole, tétraline, 1,1,1-trichloroéthane, dibromoéthane, chloroforme, tétrachlorure de carbone,

25 tétrachloroéthylène, 1-bromopropane, carbonate de diméthyle, tétrahydrofurane, 1,4 dioxane, 2-méthyltétrahydrofurane, tétrahydropyrane, 1-propoxypropane, 1-ethoxybutane, 2-isopropoxypropane, acétonitrile, fluorobenzène, chlorobenzène, trifluorotoluène, éthylbenzène, o-xylène, m-xylène, p-xylène et leurs mélanges.

Dans le procédé de l'invention, on n'utilise pas de benzène, dans la mesure où il s'agit d'un produit

30 cancérigène et mutagène, ni de toluène dans la mesure où celui-ci peut former du bromure de benzyle qui est fortement lacrymogène et est difficilement séparable du produit de la réaction et du solvant.

Avantageusement, le procédé ne met pas en œuvre de solvants posant des problèmes HSE et/ou de solvants aromatiques.

De préférence le solvant utilisé est choisi parmi le cyclohexane, méthylcyclohexane, méthylcyclopentane, 2-méthylhexane, 3-méthylhexane, n-heptane, isooctane, éther de pétrole, et leurs mélanges. Particulièrement préférés sont le cyclohexane et le méthylcyclohexane.

Le ratio des débits massiques entre le composé de formule (I) et le solvant entrant dans le procédé

5 peut varier largement et il peut être déterminé selon les conditions du procédé par des essais de routine. En principe, un ratio des débits massiques entre le composé de formule (I) et le solvant entrant dans le procédé de 1:1 à 1:20 et de préférence 1:2 à 1:10 et tout particulièrement 1:3 à 1:6 est adapté.

On préférera généralement travailler dans des conditions concentrées afin d'optimiser la productivité.

Néanmoins, il est préférable que la quantité de solvant soit suffisante de sorte à éviter que le composé
10 de formule (I) ou (II) ne cristallise en particulier dans l'étape de réaction.

Le solvant entrant dans le procédé peut être injecté dans le milieu réactionnel séparément ou bien en mélange avec le composé (I).

Avantageusement, le solvant injecté dans le milieu réactionnel contient de l'HBr recyclé comme décrit plus loin.

15

Initiateur radicalaire

La réaction d'hydrobromuration requiert généralement la présence d'un initiateur radicalaire.

L'initiateur radicalaire peut être choisi par exemple parmi l'oxygène, un gaz contenant de l'oxygène tel l'air, un peroxyde tel le peroxyde de benzoyle, un composé diazo tel l'azobisisobutyronitrile ou tout
20 autre générateur de radicaux tels les rayons UV.

L'oxygène moléculaire ou un gaz contenant de l'oxygène, tel que l'air ou l'air appauvri en oxygène constituent des initiateurs radicalaires préférés car ils sont aisément disponibles, peu onéreux et ne produisent pas ou peu de résidus dans le produit, et ne présentent pas de problème de stabilité au stockage.

25 La quantité d'initiateur radicalaire est celle utilisée de manière conventionnelle.

Lorsqu'il s'agit d'un peroxyde ou d'un composé diazo, il peut être mis en œuvre en une quantité comprise entre 0.1 et 4% en poids par rapport au poids du composé de formule (I).

Lorsque l'on utilise l'oxygène ou un gaz contenant l'oxygène comme initiateur radicalaire, sa quantité, exprimée en ratio molaire d'oxygène avec la quantité d'HBr apporté au procédé (hors HBr
30 éventuellement recyclé, donc), peut varier notamment entre 1:5000 et 1:50 et de préférence entre 1:1000 et 1:200.

Equipements et conditions de procédé

L'étape (a) d'hydrobromuration du procédé de l'invention peut être réalisée très simplement par la mise en contact en continu du composé de formule (I) avec l'HBr en présence de l'initiateur radicalaire et d'un ou plusieurs solvants.

- 5 Etant donné la forme gazeuse de l'HBr, l'étape est avantageusement réalisée dans un réacteur favorisant le transfert de matière gaz / liquide. De tels réacteurs peuvent par exemple être à base d'une colonne, telle qu'une colonne à pulvérisation, une colonne à film tombant, une colonne à bulles, une colonne à éjecteurs, une colonne agitée mécaniquement, une colonne à garnissage à contre-courant ou à co-courant ou encore une colonne à plateaux perforés.
- 10 En alternative, il peut également s'agir de réacteur à base d'une cuve agitée, par exemple munie d'un mélangeur à turbine ou d'un éjecteur venturi.
- Enfin, il peut s'agir d'un réacteur en boucle, le cas échéant muni d'une buse d'éjection ou d'un éjecteur venturi (réacteur en boucle à jet). Ce type de réacteur comprend une cuve dans laquelle une pompe soutire en continu le milieu réactionnel liquide comportant éventuellement une fraction gazeuse sous
- 15 forme de bulles pour le renvoyer vers un éjecteur connecté au flux gazeux d'HBr injecté dans le milieu réactionnel. Dans l'éjecteur, le mélange réactionnel liquide est éjecté à grande vitesse et le flux gazeux d'HBr est dispersé dans le milieu réactionnel sous forme de fines bulles. La sortie de l'éjecteur est envoyée dans la cuve. De façon préférée, une conduite relie la phase gaz de la cuve avec l'entrée gaz de l'éjecteur.
- 20 De préférence, l'étape d'hydrobromuration est réalisée dans une cuve agitée avec une turbine ou dans un réacteur à boucle à jet, notamment un réacteur à boucle à jet avec éjecteur venturi.

Température

- La température du réacteur pendant l'étape d'hydrobromuration est réglée de préférence au-dessus
- 25 de la température de cristallisation du réactif et des produits. Par ailleurs, il est préféré de choisir une température pas trop faible afin de limiter les dépenses énergétiques. Il est préféré de choisir une température pas trop élevée de façon à assurer une bonne sélectivité. De manière générale, la température pendant l'étape de réaction sera de préférence de 5 à 50°C, de préférence de 10 à 40°C et en particulier de 20 à 30°C.
- 30 La réaction d'hydrobromuration du composé de formule (I) est fortement exothermique. Afin d'assurer une bonne sélectivité, il est intéressant de coupler le réacteur à un dispositif d'échange thermique. De tels dispositifs sont connus de l'homme du métier, il peut s'agir par exemple d'une double enveloppe autour du réacteur, ou d'un dispositif situé sur une boucle extérieure, ou encore à l'intérieur du réacteur. De préférence, le dispositif d'échange thermique est situé sur une boucle
- 35 extérieure, en dehors du réacteur. Dans ce cas, du milieu réactionnel liquide est prélevé en continu

dans le réacteur, envoyé dans l'échangeur externe puis renvoyé dans le réacteur. Tout type d'échangeur de chaleur peut être envisagé, comme par exemple les échangeurs tubulaires ou à plaque. Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, on pourra utiliser une colonne garnie dans laquelle on injecte en tête le solvant et le réactif (I) et en pied l'HBr et l'initiateur radicalaire et dans
5 laquelle une partie du milieu réactionnel liquide est prélevé en pied de la colonne et envoyé à l'aide d'une pompe dans un échangeur de chaleur et réinjecté en tête de la colonne.

Selon un autre mode particulier de réalisation de l'invention, le réacteur utilisé sera un réacteur à boucle à jet comportant un échangeur de chaleur entre la pompe et l'éjecteur.

Avantageusement, le composé de formule (I) est ajouté sous forme liquide. Un composé de formule
10 (I) avec un point de fusion à 10°C ou moins peut être ajouté à une température proche de la température ambiante, c'est-à-dire de 15 à 35°C. Un composé de formule (I) avec un point de fusion supérieur à 10°C est de préférence chauffé avant introduction dans le réacteur, par exemple à une température 25°C au-dessus de son point de fusion. Le solvant est de préférence introduit dans le réacteur avec une température de 5 à 35°C, et de préférence proche de la température ambiante,
15 c'est-à-dire de 15 à 35°C.

Pression

La pression dans le réacteur pendant l'étape (a) d'hydrobromuration est généralement comprise entre 0.5 et 5, de préférence entre 0.9 et 3 et en particulier de 1 à 1.5 bar absolu. Avantageusement, le
20 réacteur est à une pression absolue entre 1.05 et 1.25 bar absolu.

Avantageusement, l'installation prévue pour la mise en œuvre du procédé comporte au moins un évent gaz, afin de contrôler la pression. Il est ainsi possible de maintenir la pression constante en éliminant l'excès de gaz, notamment les composés gazeux non réactifs apportés par l'HBr, ainsi que l'HBr qui ne s'est pas solubilisé dans le milieu réactionnel.

25

Temps de séjour

Avantageusement, l'étape (a) d'hydrobromuration du procédé de l'invention permet d'atteindre une conversion quasi-totale du composé de formule (I) avec un temps de séjour réduit. Ainsi, le temps de séjour dans le réacteur est généralement compris entre 1 et 60 minutes et de préférence entre 2 et 45
30 minutes et de préférence entre 5 et 30 minutes.

Recyclage HBr

Il a été découvert que le procédé d'hydrobromuration pouvait être réalisé avec des solvants différents du toluène et du benzène sans perte significative du rendement si on assurait une teneur suffisante

en HBr solubilisé dans le milieu réactionnel en sortie du réacteur. Dans ces conditions, il a été observé que l'on peut obtenir une sélectivité élevée et donc un rendement élevé en produit de formule (II).

S'il est possible bien entendu d'augmenter la quantité d'HBr injecté dans le réacteur jusqu'à obtenir le rendement recherché, cela engendre des coûts associés à la production de l'HBr et son élimination du mélange réactionnel.

Aussi, selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, il est proposé de recycler l'HBr résiduel dans le mélange réactionnel soutiré du réacteur pour augmenter le ratio molaire d'HBr injecté dans le réacteur de l'étape (a) sans surcoût associé. L'accumulation d'HBr résiduel recyclé associé à l'utilisation d'HBr en excès stœchiométrique peut conduire à ce que la concentration en HBr dans le milieu réactionnel de l'étape (a) soit proche de la solubilité de l'HBr dans le milieu réactionnel à la température et la pression considérées.

L'étape (b) de séparation de l'HBr résiduel du mélange réactionnel peut être réalisée dans un équipement de séparation adapté, par exemple une cuve agitée, un dispositif d'échangeur et de ballon de flash, ou encore, de préférence, une colonne munie d'un garnissage ou de plateaux et comportant en pied un rebouilleur.

Le recyclage de l'HBr peut être réalisé par soutirage du mélange réactionnel du réacteur d'hydrobromuration et renvoi dans l'équipement de séparation, dans lequel l'HBr peut être séparé du mélange réactionnel par simple chauffage. De préférence, le mélange liquide est chauffé à une température proche de la température d'ébullition du solvant, de façon à évaporer plus de 70%, de préférence plus de 80% et de préférence plus de 90% et en particulier plus de 99% de l'HBr résiduel présent dans le flux réactionnel. L'HBr gazeux ainsi récupéré peut être ensuite renvoyé au premier réacteur par des moyens conventionnels. On resterait dans le cadre de cette invention si le flux gazeux issu de l'étape de séparation était refroidi, induisant ainsi une condensation au moins partielle de solvant entraîné dans ce flux gazeux, les flux gazeux et liquide étant renvoyés à l'étape (a).

A l'issue de cette étape de séparation de l'HBr résiduel, on récupère par ailleurs un flux liquide de produit de formule (II) et de solvant. Ce flux liquide peut être soumis à une étape de lavage puis décantation, par exemple avec de l'eau ou une solution aqueuse de soude diluée afin d'éliminer les traces d'HBr résiduel. Le solvant peut être éliminé par exemple par évaporation puis le cas échéant être recyclé dans la réaction. Le produit de formule (II) brut récupéré peut ensuite être purifié par les moyens classiques, notamment par cristallisation à l'état fondu ou par recristallisation, notamment dans le solvant de réaction ou bien utilisé tel quel sans étape de purification.

Selon un autre mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, il est proposé de recycler au moins partiellement l'HBr présent dans le flux gazeux sortant de l'étape (a) en séparant au moins partiellement l'HBr contenu dans le flux gazeux issu du mélange réactionnel de l'étape (a) et en renvoyant l'HBr séparé vers l'étape (a). Ledit flux gazeux sortant de l'étape (a) est avantageusement

mis en contact avec du solvant éventuellement recyclé pour absorber une partie de l'HBr. Cette mise en contact peut être réalisée par des moyens connus de l'homme de l'art comme par exemple une colonne garnie. Le flux de solvant enrichi en HBr ainsi obtenu peut être ensuite envoyé vers l'étape (a). Ainsi, l'excès stœchiométrique d'HBr apporté à la réaction et l'efficacité de la séparation de l'HBr dans l'équipement de séparation permettent de contrôler l'excès d'HBr solubilisé dans le milieu réactionnel afin d'optimiser le rendement en produit de formule (II).

Le produit de formule (II) pourra subir une réaction d'ammonolyse par réaction avec de l'ammoniac pour former l'acide ou l'ester ω -aminocarboxylique correspondant de formule (III). Le composé de formule (III), après avoir éventuellement subi des étapes de purification, peut être polymérisé, par exemple par polycondensation, en polyamide correspondant. En alternative, il peut également être mis en œuvre avec d'autres monomères comme par exemple des diamines et diacides carboxyliques, un ou plusieurs lactames ou des polyéthers pour la fabrication de copolymères correspondants. Le procédé selon l'invention permet d'obtenir un produit de formule (II) comportant moins d'impuretés, ce qui simplifie les étapes de purification avant la réaction avec l'ammoniac ou, s'il est utilisé sans purification, après la réaction avec l'ammoniac.

Dans le mode de réalisation du procédé continu de l'invention illustré à la Figure 1, un réacteur d'hydrobromuration (1) comporte une alimentation continue (2) en composé de formule (I), une alimentation continue (3) en solvant, une alimentation continue (4) en initiateur, une alimentation continue (5) en HBr gazeux apporté au procédé et une alimentation continue (6) en HBr recyclé sous forme gazeuse. Le réacteur comporte par ailleurs un évent gazeux (7) permettant d'éliminer l'excès de gaz arrivant au réacteur. Il comporte un soutirage liquide (8) de mélange réactionnel envoyé vers un équipement (9) de séparation d'HBr qui comporte un soutirage d'HBr (6) et un soutirage (10) de phase liquide contenant le composé de formule (II) et le solvant.

Dans le mode de réalisation du procédé continu de l'invention illustré à la Figure 2, un réacteur d'hydrobromuration (1) comporte une cuve (11) munie d'une boucle de recirculation (12) avec une pompe (13) dont l'aspiration est connectée à la cuve (11) et le refoulement à un échangeur de chaleur (14), qui est relié à un venturi (15) branché sur le réacteur. Une alimentation continue (5) en HBr apporté au procédé et une alimentation continue (6) en HBr recyclé et une boucle d'équilibration (16) du ciel gazeux du réacteur sont connectées à l'aspiration gaz du venturi. Les alimentations continues (2) en solvant, (3) en composé de formule (I) et (4) en initiateur sont connectées sur la ligne entre l'échangeur de chaleur et le venturi. Une ligne (8) de soutirage liquide du mélange réactionnel est connectée à une cuve (9) de séparation d'HBr qui comporte un soutirage continu (6) d'HBr recyclé sous forme gazeuse et un soutirage continu (10) de phase liquide contenant le composé de formule (II) et le solvant.

Dans l'exemple de mise en œuvre du procédé continu de l'invention illustré à la Figure 3, un réacteur d'hydrobromuration (1) comporte une cuve double enveloppe (11) refroidie par une alimentation continue (14) de fluide caloporteur, une boucle de recirculation (12) avec une pompe (13) dont l'aspiration est connectée à la cuve (11) et le refoulement à un venturi (15) branché sur le réacteur.

5 Une alimentation continue (5) en HBr gazeux apporté au procédé et (6) en HBr recyclé sous forme gazeuse et une boucle d'équilibration (16) du ciel gazeux du réacteur sont connectées à l'aspiration gaz du venturi. L'alimentation continue (2) en un mélange de composé de formule (I), solvant et initiateur est connectée sur la ligne entre l'échangeur de chaleur et le venturi. Une ligne (8) de soutirage liquide de mélange réactionnel est reliée à une deuxième cuve double enveloppe (9) de

10 séparation d'HBr qui comporte un soutirage continu d'HBr (6) sous forme gazeuse et un soutirage continu de phase liquide contenant le composé de formule (II) et le solvant par une pompe (10).

L'invention sera expliquée plus en détail dans les exemples qui suivent.

[EXEMPLES]

15 Exemple 1

On réalise une hydrobromuration d'acide 10-undécénoïque dans une installation telle qu'illustrée à la Figure 3, expliquée ci-après. Le venturi (15) est une trompe à eau en verre (water jet pump référence 181-9205 de VWR International) dont la sortie liquide est connectée la cuve cylindrique à double enveloppe (11). La une pompe de recirculation (13) a un débit de 100 l/h.

20 Un débit de 2361 g/h d'une solution d'acide 10-undécénoïque dans du cyclohexane à 15% massique à température ambiante et un flux d'air sont injectés via l'alimentation (2). L'HBr gazeux apporté au procédé est injecté en continu à un débit tel que le ratio du débit d'HBr gazeux en mol/h sur le débit d'acide 10-undécénoïque en mol/h est de 1,15. Le ratio du débit volumique d'HBr sur le débit volumique d'air est de 35:1.

25 La cuve (11) est maintenue à une pression 0.1 bar au-dessus de la pression atmosphérique par l'évent (7) sur la phase gaz du réacteur relié à l'atmosphère par un système de traitement d'évent. Pendant toute la durée de l'expérience, la température dans la cuve (11) est maintenue constante à 24°C grâce à la circulation dans la double enveloppe d'un fluide caloporteur. Le volume de milieu réactionnel dans la cuve (11) et de la boucle (12) est maintenu constant à 0,3 litres par l'export en continu (8) vers une

30 cuve de séparation (9). Le temps de séjour dans le premier réacteur est de l'ordre de 6 minutes.

La cuve de séparation (9) est agitée par un barreau aimanté et chauffée par la circulation de fluide caloporteur dans la double enveloppe de façon à maintenir la température du liquide réactionnel à 80°C. Le niveau liquide dans la cuve (9) est maintenu à 0.15 litre par un export en continu du mélange réactionnel à l'aide de la pompe (10). Au démarrage, la cuve (11) et la boucle contiennent du

35 cyclohexane saturé en HBr, et la cuve (9) est vide.

Afin de déterminer la concentration d'HBr résiduel et les performances de la réaction d'hydrobromuration en sortie du réacteur, on prélève au bout de 60 minutes un aliquot de mélange réactionnel liquide sur la ligne (8) et on le soumet à l'analyse par argentimétrie et par chromatographie gaz.

- 5 L'analyse argentimétrique permet de déterminer la concentration massique en HBr dans l'aliquot. Elle est réalisée en diluant l'aliquot à 30% dans de l'eau déminéralisée, en agitant vigoureusement, puis après décantation en prélevant la moitié de la phase aqueuse et en la diluant d'un facteur 10 dans l'eau déminéralisée et titrant avec une solution aqueuse 0.1 N de nitrate d'argent.

- L'analyse par chromatographie gaz est réalisée par dérivation de 0.1ml de mélange réactionnel
10 liquide par 1 ml de N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide avec 1% trimethylchlorosilane pendant 30 minutes à 80°C puis injection sur une colonne apolaire et détection par ionisation de flamme. A partir du chromatogramme, on détermine le ratio de l'aire correspondant à l'acide 10-undécénoïque par rapport à la somme des aires correspondant aux composés à 11 atomes de carbone. La conversion de l'acide 10-undécénoïque peut alors être calculée en soustrayant ce ratio de 1, selon la formule
15 suivante :

$$\text{Conversion} = 1 - (\text{aire acide 10-undécénoïque}) / (\text{somme des aires}).$$

A partir du chromatogramme, on estime ensuite le rendement en déterminant le ratio de l'aire correspondant à l'acide 11-bromoundécénoïque par rapport à la somme des aires correspondant aux composés à 11 atomes de carbone dans l'aliquot, selon la formule suivante :

- 20
$$\text{Rendement} = (\text{aire acide 11-bromoundécénoïque}) / (\text{somme des aires})$$

La sélectivité peut être alors estimée selon la formule : Sélectivité = Rendement / conversion

Tableau 1 : Paramètres du procédé

Exemple	Ratio débit molaire HBr apporté au procédé / acide 10-décénoïque	Ratio débit molaire HBr injecté dans le mélange réactionnel / acide 10-décénoïque	Température réacteur [°C]	Recyclage HBr
1	1.15	1.85	24	Oui
2	1.5	1.5	24	Non
3	1.4	1.4	24	Non
4	1.3	1.3	24	Non
5	1.05	1.8	24	Oui
6*	1.15	1.9	20	Oui
7*	1.85	1.85	20	Non

*procédé modifié

Les résultats d'analyse de l'aliquot et des performances de la réaction sont reportés au tableau 2.

Le ratio du débit molaire d'HBr gazeux injecté dans le mélange réactionnel (égal à la somme du débit molaire d'HBr apporté au procédé (5) et du débit molaire d'HBr recyclé (6)), rapporté au débit molaire d'acide 10-undécénoïque, est estimé à 1.85.

Au bout de 65 minutes, on prélève un aliquot en sortie de la cuve de séparation et le soumet à une analyse par chromatographie gaz. La sélectivité en acide 11-bromoundécénoïque est de 95% et donc identique à celle en sortie du réacteur d'hydrobromuration et le rendement est de 94.9%.

10 **Tableau 2 : Concentration en HBr résiduel et rendement du procédé**

Exemple	Concentration HBr résiduel [% en poids]	Rendement [%]	Sélectivité [%]	Conversion [%]
1	4.1	94.6	95	>99
2	3.1	94	94.4	>99
3	2.4	92.4	93.1	>99
4	1.8	84	87	97
5	N.D.	94.5	94.7	>99
6*	N.D.	94.5	95	>99
7*	N.D.	94.3	94.8	>99

*procédé modifié

Exemple 2

On reproduit l'exemple 1 avec le même appareillage mais dans lequel on a enlevé la deuxième cuve (9) et la ligne de recyclage d'évent (6). Le ratio du débit d'HBr gazeux injecté dans le mélange réactionnel en mol/h sur le débit d'acide 10-undécénoïque en mol/h est ajusté à 1,5.

Les résultats sont reportés au tableau 2.

Exemple 3

On reproduit l'exemple 2 mais en réglant le ratio du débit d'HBr gazeux injecté dans le mélange réactionnel en mol/h sur le débit d'acide 10-undécénoïque en mol/h à une valeur de 1.4.

Les résultats sont reportés au tableau 2.

Exemple 4

On reproduit l'exemple 2 avec un ratio du débit d'HBr gazeux injecté dans le mélange réactionnel en mol/h sur le débit d'acide 10-undécénoïque en mol/h ajusté à 1,3.

Les résultats sont reportés au tableau 2.

Exemple 5

On reproduit l'exemple 1 en substituant l'HBr injecté en (5) par un mélange HBr / hydrogène / HCl dans le rapport volumique 90/4/1 et en assurant un ratio du débit d'HBr apporté au procédé en (5) en mol/h (sans compter l'hydrogène ou l'HCl) sur le débit d'acide 10-undécénoïque en mol/h de 1,05. Les résultats sont reportés au tableau 2.

Exemple 6

On reproduit l'exemple 1 avec les changements suivants :

- Au lieu d'injecter une solution d'acide 10-undécénoïque dans le cyclohexane en (7), on injecte dans le circuit entre le refoulement de la pompe et l'entrée liquide du venturi un flux d'acide 10-undécénoïque fondu à 50°C et un flux de méthylcyclohexane à température ambiante dans les proportions massiques 15/85.
- La cuve (11) est maintenue à 20°C
- La cuve (9) est remplacée par une colonne comportant un garnissage et un rebouilleur en pied, réglée à 100°C, dans laquelle le flux liquide venant de la cuve est injecté en tête, le liquide réactionnel est soutiré en pied par la pompe (10) pour maintenir un niveau constant dans le rebouilleur, avec un volume de liquide de 0,06 litres, et on renvoie l'évent gazeux en tête de colonne vers l'aspiration gaz du venturi.

Les résultats en sortie du réacteur sont reportés au tableau 2.

- Une analyse par argentimétrie et par chromatographie permet de montrer que le mélange réactionnel liquide en sortie de la pompe (12) contient moins de 0.1% d'HBr et que le rendement en sortie de la pompe (12) est de 94.8%.

Exemple 7

- On reproduit l'exemple 2 en remplaçant la cuve (11) et le venturi et la boucle liquide avec la pompe par une cuve agitée double enveloppe avec une turbine autoaspirante. L'alimentation du flux d'HBr (5) est réalisée sous le mobile d'agitation. Le ratio du débit d'HBr gazeux injecté dans le mélange réactionnel en mol/h sur le débit d'acide 10-undécénoïque en mol/h est ajusté à 1,85 et la température dans la cuve (11) est maintenue à 20°C.

Les résultats sont reportés au tableau 2.

- L'ensemble des résultats met en évidence que l'hydrobromuration est réalisable en solvant différent du toluène et du benzène, avec une injection d'HBr sous forme gaz, à température ambiante et avec un temps de séjour court, et peut assurer un rendement très satisfaisant.

- On observe que plus l'excès d'HBr injecté dans le mélange réactionnel est important et plus la concentration en HBr dans le milieu réaction sortant du réacteur est grande, meilleure est la sélectivité.

- On observe par ailleurs que le recyclage de l'HBr permet d'atteindre une sélectivité élevée avec un débit d'HBr apporté au procédé réduit. Un recyclage peut être assuré par exemple au moyen d'un équipement de séparation et d'une ligne de recyclage d'évent. Plus spécifiquement, on peut atteindre une sélectivité de 95% et en travaillant en excès molaire d'HBr de 5 à 15% molaire alors qu'en l'absence
- 5 de recyclage, l'HBr doit être utilisé en excès molaire de plus de 50%.
- Par ailleurs, on a pu valider qu'il était possible dans le cadre du procédé de l'invention d'utiliser de l'HBr à teneur résiduelle en hydrogène ou HCl, sans affecter substantiellement le rendement (voir exemple 5).
- D'autre part, on constate que l'élimination de l'HBr dans le mélange réactionnel au moyen d'une
- 10 colonne avec garnissage et rebouilleur en pied permet réduire nettement la teneur résiduelle en HBr sans dégrader le rendement de la réaction (voir exemple 6).
- Enfin, il a été vérifié que l'utilisation d'autres mélangeurs gaz-liquides que le venturi, par exemple d'une turbine autoaspirante, permet d'obtenir des résultats équivalents.

15 **[Liste des documents cités]**

FR 928 265

Semyonov et al., Maslozhirova Promyshlennost 1971, vol 37, p31-33

CN 103804209 B

EP 3 030 543 B1

REVENDICATIONS

1. Procédé de synthèse en continu d'un composé de formule (II) $\text{Br}-(\text{CH}_2)_{n+2}-\text{COOR}$,
comprenant une étape consistant en :
 - 5 (a) l'hydrobromuration d'un composé de formule (I) $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOR}$:
où, dans les formules (I) et (II) n est un entier compris entre 7 et 9, et R est choisi
parmi H ou un radical alkyle comportant de 1 à 10 atomes de carbone linéaire ou
ramifié, notamment méthyle, éthyle, isopropyle ou propyle,
avec de l'HBr en présence d'un initiateur radicalaire et d'au moins un solvant ;
- 10 ledit procédé étant caractérisé en ce que la réaction est conduite en l'absence de
benzène et de toluène et en ce qu'à l'étape (a), l'HBr est injecté dans le mélange
réactionnel sous forme gazeuse et en excès stœchiométrique.
2. Le procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ratio entre le débit molaire
d'HBr injecté à l'étape (a) et le débit molaire du composé de formule (I) injecté à
15 l'étape (a) est de 1.2 à 3, de préférence de 1.3 à 2.2, plus préférentiellement de 1.4 à
2, et en particulier de 1.5 à 1.9.
3. Le procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le flux de sortie du
réacteur du mélange réactionnel liquide à l'issue de l'étape (a) comporte au moins 2%,
de préférence au moins 3%, et plus préférentiellement au moins 3.5% et en particulier
20 au moins 4% en poids d'HBr.
4. Le procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le procédé
comporte en outre les étapes subséquentes consistant en :
 - (b) la séparation de l'HBr en excès du mélange réactionnel liquide issu de l'étape
(a) ;
 - 25 (b1) en option, séparation de l'HBr en excès du mélange réactionnel gazeux issu de
l'étape (a); et
 - (c) le recyclage de l'HBr séparé à l'étape (b) et (b1) le cas échéant vers l'étape (a).
et
 - (c) le recyclage de l'HBr séparé à l'étape (b) vers l'étape (a).
- 30 5. Le procédé selon l'une des revendications 1 à 4, comportant les étapes consistant en :
 - (a1) introduction du composé de formule (I), de l'HBr, de l'initiateur et du ou des
solvants dans un premier réacteur à une température appropriée pour un
temps de séjour approprié ;

- (a2) soutirage du mélange réactionnel du premier réacteur et introduction dans un équipement de séparation ; le cas échéant suivies par une étape subséquente de :
- (b) séparation de l'HBr résiduel du mélange réactionnel ; et
- 5 (c) recyclage de l'HBr séparé vers l'étape (a1).
6. Le procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'étape (a) est conduite à une température comprise entre 5 et 50°C, de préférence entre 10 et 40°C et tout particulièrement de 20 à 30°C.
- 10 7. Le procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'initiateur radicalaire est de l'oxygène moléculaire utilisé tel quel ou en mélange avec des gaz inertes, par exemple l'air ou l'air enrichi en oxygène.
8. Le procédé selon la revendication 4 à 7, caractérisé en ce que le premier réacteur est une cuve agitée avec un turbine auto-aspirante ou un réacteur à boucle à jet comportant un venturi.
- 15 9. Le procédé selon l'une des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que l'équipement de séparation est une cuve agitée ou une colonne.
10. Le procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il est conduit en l'absence de solvant aromatique.
- 20 11. Le procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le produit de formule (I) est choisi parmi l'acide 11-bromoundécanoïque, l'acide 10-bromodécanoïque et l'acide 9-bromononanoïque.
- 25 12. Le procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi le cyclohexane, le méthylcyclohexane, le heptane, méthylcyclopentane, n-hexane, 2-méthylhexane, 3-méthylhexane, n-heptane, isooctane, éther de pétrole, tétraline, 1,1,1-trichloroéthane, dibromoéthane, chloroforme, tétrachlorure de carbone, tétrachloréthylène, 1-bromopropane, carbonate de diméthyle, tétrahydrofurane, 1,4 dioxane, 2-méthyltétrahydrofurane, tétrahydropyrane, 1-propoxypropane, 1-éthoxybutane, 2-isopropoxypropane, acétonitrile et leurs mélanges.
- 30 13. Le procédé selon l'une des revendications 4 à 12, comportant en outre, lors de l'étape (b) de séparation de l'HBr en excès du mélange réactionnel gazeux issu de l'étape (a).
14. Procédé de synthèse d'un composé de formule (III) $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{n+2}-\text{COOR}$, comprenant une étape consistant en :
- (i) ammonolyse sur le composé de formule (II) obtenu par le procédé selon
- 35 l'une des revendications 1 à 13 ; et

(ii) séparation du composé de formule (III) $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{n+2}\text{-COOR}$ formé.

15. Procédé de synthèse de polyamide ou copolyamide comportant l'étape de polycondensation du composé de formule (III) obtenu par le procédé selon la revendication 14, seul ou en mélange avec d'autres monomères.