

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 15808

⑤④ Procédé d'époxydation d'oléfines par une réaction d'oxydation catalytique en phase liquide.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 D 303/02.

②② Date de dépôt..... 17 juillet 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *Italie, 19 juillet 1979, n° 24478 A/79 et 7 mars 1980, n° 20418 A/80.*

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 6 du 6-2-1981.

⑦① Déposant : ISTITUTO GUIDO DONEGANI SPA, résidant en Italie.

⑦② Invention de : Carlo Venturello, Enzo Alneri et Giulio Lana.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Marc-Roger Hirsch, conseil en brevets,
34, rue de Bassano, 75008 Paris.

La présente invention a pour objet un procédé d'époxydation d'oléfines par une réaction d'oxydation catalytique en phase liquide. Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé de préparation d'époxydes par oxydation d'oléfines, en phase liquide, par le peroxyde d'hydrogène en présence d'un système catalytique à base de métaux de transition.

L'invention a encore pour objet la préparation des époxydes à partir d'oléfines et de peroxyde d'hydrogène en présence d'un système catalytique à base de métaux de transition, mise en oeuvre par les techniques réactionnelles appelées "transfert de phase".

Ces composés, consistant en époxydes d'oléfines, sont des produits chimiques présentant un grand intérêt du point de vue industriel. En fait, ils forment des produits qui trouvent de très nombreuses applications dans le domaine industriel, également sur une échelle qualitative élevée, dans un grand nombre d'utilisations bien connues de l'homme de l'art.

Ainsi, notamment, ils peuvent être utilisés en tant qu'intermédiaires dans de très nombreuses synthèses organiques, parmi lesquelles on peut citer les réactions de production d'uréthanes, l'industrie des produits expansés ou soufflés, la fabrication des glycols pour lubrifiants, agents tensioactifs, esters pour plastifiants, résines de polyester, etc.

Enfin, les époxydes sont directement utilisés pour la préparation de résines époxy thermodurcissables, etc.

On connaît un très grand nombre de procédés relatifs à l'époxydation des oléfines, parmi lesquels la plus grande partie n'ont pas trouvé une application industrielle pratique, ni ne sont susceptibles d'intérêt du fait qu'ils ne satisfont pas véritablement aux exigences requises tant du point de vue de leur emploi que du point de vue économique, ni ainsi que cela s'est révélé récemment, aux exigences écologiques, etc., conditions nécessaires pour que de nouvelles utilisations de ces oléfines soient recherchées.

Aussi, quoi que ces procédés se révèlent d'un très grand intérêt industriel, il faut remarquer que, jusqu'à présent, à l'exception de l'oxydation directe de l'éthylène en oxyde d'éthylène, réaction que l'on commentera ci-dessous, l'oxyde de propylène et, dans tous les cas les époxydes en général,
5 sont obtenus presque exclusivement par le procédé à la chlorohydrine, bien connu.

Schématiquement, ce procédé à la chlorohydrine consiste à faire réagir une oléfine sur un mélange d'eau et de chlore, de façon à conduire à la chlorohydrine qui, ultérieurement, est traitée par une base alcaline (chaux vive)
10 pour conduire à l'époxyde correspondant.

Cependant, ce procédé va se heurter dans l'avenir à de très nombreuses difficultés aussi bien du point de vue industriel que du point de vue économique ou du point de vue de sa compatibilité avec les conditions drastiques liées à l'environnement. Ce procédé, en effet, conduit à la formation simultanée, plus ou moins abondante et difficile à contrôler, de sous-produits chlorés, organiques aussi bien que minéraux qui, quoique en eux-mêmes non-exploitable, donnent lieu à de nombreux problèmes quant à leur stockage tant du point de vue qualitatif que quantitatif.

Il faut ajouter à ce qui précède les coûts croissants du chlore, strictement liés à l'énergie importante que sa préparation requiert, etc.

Aussi, récemment, s'est-il révélé de grand intérêt, du fait notamment d'applications industrielles envisagées, de mettre au point un procédé d'époxydation d'une oléfine, effectué en phase organique anhydre, par un hydroperoxyde organique en présence de catalyseurs à base de molybdène, de tungstène, de vanadium.

Cependant, la production d'époxyde est accompagnée de quantités équivalentes ou même supérieures à celles de l'époxyde, d'un alcool correspondant à l'hydroperoxyde employé, dont l'exploitation telle quelle, ou le recyclage etc., implique un inconvénient économique sérieux qui obère fortement ce
30 procédé.

Aussi a-t-on mis en oeuvre des recherches relatives à un mode d'oxydation plus direct.

Ainsi, on a travaillé sur des procédés d'époxydation en présence d'oxygène moléculaire par des catalyseurs à base d'argent qui, cependant,
35 ont eu un succès strictement limité à l'éthylène, car les techniques correspondantes n'ont pu être appliquées avec succès à d'autres oléfines de grand intérêt (tel que par exemple le propylène).

Le peroxyde d'hydrogène du fait de son action oxydante et de l'absence de problème relatif à l'environnement et relatif à la pollution, etc.,
40 a été envisagé comme susceptible d'être mis en oeuvre pour un certain

nombre de procédés d'époxydation.

5 Selon ces procédés, comme l'activité du peroxyde d'hydrogène, vis-à-vis de l'oléfine telle quelle, est faible ou nulle, il a été nécessaire d'utiliser des agents d'activation, en général des acides organiques, tels que par exemple l'acide formique, l'acide acétique, etc., dans des solvants organiques, ces acides, sous forme de peracides, formant *in situ* l'agent d'époxydation réactif.

10 Ces procédés, cependant, ne semblent pas non plus avoir conduit à un véritable succès, tant du fait des difficultés d'obtenir des peracides que des problèmes liés à l'instabilité des époxydes en milieu acide, qui donnent lieu à des conditions opératoires relativement gênantes.

15 D'autres procédés ont également été décrits comme susceptibles d'être mis en oeuvre de façon sélective pour la préparation d'époxy-alcools (glycydols) grâce à l'époxydation des oléfines hydrosolubles par le peroxyde d'hydrogène dans une solution aqueuse contenant des alcools primaires ou secondaires, et en présence de catalyseurs à base de Mo, V et W.

20 Dans ce cas, il s'agit d'une technique pratiquement dirigée uniquement vers des glycydols, composés qui sont d'un intérêt relativement limité. Par ailleurs, la réaction d'époxydation des oléfines par le peroxyde d'hydrogène conduit à la formation d'eau qui, notamment lorsque des catalyseurs métalliques sont utilisés à l'état de peroxydes, inhibe par son accumulation la réaction elle-même.

25 Aux fins de résoudre cet inconvénient, on a tenté d'utiliser des solutions concentrées de peroxyde d'hydrogène, ainsi que des systèmes catalytiques activés..

30 Ainsi, ont été décrites des oléfines susceptibles d'être oxydées par réaction par du peroxyde d'hydrogène fortement concentré, dans une phase liquide homogène, essentiellement organique, en présence de systèmes catalytiques solubles à base d'éléments des Groupes IV, V et VIB (Ti, V, Mo, W), de la Classification Périodique des Eléments associés à des éléments choisis dans le groupe comprenant Pb, Sn, As, Sb, Bi, Hg, etc.

35 Les résultats auxquels on est parvenu ne sont pas satisfaisants en pratique du fait de la lenteur de la réaction et des coûts du système catalytique qui est formé en général de composés organométalliques très sophistiqués qu'il faut employer pour leur solubilité dans le milieu organique.

De plus, l'emploi de peroxyde d'hydrogène de concentration élevée, (> à 70%) conduit à certains risques du point de vue de la sécurité, qu'il n'est pas aisé de surmonter de façon économique.

On a décrit des perfectionnements susceptibles d'être mis en oeuvre par l'emploi, dans les techniques mentionnées ci-dessus, de catalyseurs à base de tungstène, de molybdène, d'arsenic ou de bore, en présence d'un excès d'oléfine, en général, en combinaison avec des techniques de distillation

5 continue de l'eau générée.

Dans ce cas également est pratiquement requis l'emploi de solutions concentrées (> à 70%) de peroxyde d'hydrogène, avec les problèmes de manipulation correspondants qui sont associés à cet emploi comme déjà mentionné ci-dessus relativement au problème de sécurité des installations.

10 De plus, l'élimination continue de l'eau formée au cours de la réaction, en plus de l'eau qui a été introduite par le peroxyde d'hydrogène lui-même, est une opération pratiquement nécessaire depuis le départ, car des concentrations élevées en H_2O s'avèrent particulièrement gênantes pour ce qui concerne l'économie du procédé.

15 Par ailleurs, l'oxydation des oléfines par le peroxyde d'hydrogène implique une contradiction intrinsèque résultant des conditions opératoires qui nécessitent au mieux un milieu aqueux, éventuellement acide, pour ce qui concerne le système catalytique et le peroxyde d'hydrogène, alors que la réaction d'oxydation et la stabilité de l'époxyde exigent de préférence un
20 milieu organique neutre.

Toutes les techniques de l'état de la technique discutée ci-dessus faisant emploi de peroxyde d'hydrogène ont pratiquement tendance à rendre homogène le milieu réactionnel et, également, à éviter l'accumulation gênante d'eau qui conduit à des résultats relativement incertains, tout au moins du
25 point de vue de la mise en oeuvre à l'échelon industriel de ces procédés.

La présente invention a pour objet un procédé d'époxydation catalytique des oléfines à l'aide d'un agent d'oxydation consistant en peroxyde d'hydrogène, ce procédé étant de réalisation aisée et économique et exempt de tous les inconvénients décrits en relation avec les techniques connues.

30 La présente invention a pour objet un procédé catalytique d'époxydation des oléfines par du peroxyde d'hydrogène dilué, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il a une sélectivité élevée pour l'époxyde recherché, et en ce qu'il est mis en oeuvre à l'aide d'un système catalytique efficace, à longue durée de vie, sans qu'il soit nécessaire de mettre en oeuvre des réactions continues
35 et gênantes de distillation de l'eau réactionnelle.

Conformément au procédé selon l'invention, en fait, la contradiction précitée des conditions opératoires classiques est surmontée de façon efficace grâce à l'emploi de techniques réactionnelles conduites en phase liquide organo-aqueuse double.

Ces techniques prévoient, en fait, l'emploi de deux moyens réactionnels non-miscibles ou difficilement miscibles, ayant une polarité différente, de sorte que à la fois, le contrôle du pH aussi bien que la concentration en peroxyde d'hydrogène et l'élimination de l'eau réactionnelle s'avèrent
5 moins gênantes pour l'efficacité du procédé.

Il est bien connu d'après la littérature technique de mettre en oeuvre des réactions chimiques en général pratiquement basées sur l'échange ionique à l'aide de la technique bien connue dite de "phase double".

Par ailleurs, on a déjà décrit la possibilité d'époxyder des oléfines
10 par le peroxyde d'hydrogène, en phase double, en présence de dérivés minéraux à base de tungstène et de molybdène. La Demanderesse n'est pas au courant de l'intérêt pratique de cette méthode du fait de la faible efficacité du catalyseur, qu'elle a d'ailleurs constaté, de sorte que la technique de phase double ne semble, en fait, pas convenir du tout.

15 Les recherches effectuées par la Demanderesse sont permis de constater et ceci forme l'objet de la présente invention, que la réaction d'époxydation par le peroxyde d'hydrogène des oléfines, catalysée par des composés à base de métaux de transition, peut être facilement mise en oeuvre grâce à l'emploi d'un système catalytique particulier qui, de façon inattendue, exalte la
20 réaction d'époxydation, ce qui permet de mettre en oeuvre la réaction d'époxydation des oléfines de façon économique, et aisée à appliquer selon la technique connue de "phase double".

En résumé, la présente invention, d'une certaine façon, constitue un fait absolument surprenant, contraire au préjugé existant dans l'état de la
25 technique selon lequel l'époxydation des oléfines par le peroxyde d'hydrogène en présence de catalyseur et mise en oeuvre selon les techniques de "phase double", ne conduit pas à des résultats susceptibles d'être mis en oeuvre de façon pratique. Cette situation aurait donc dû normalement conduire l'homme de l'art à se résigner à ne plus effectuer de recherches dans ce domaine, car
30 il ne pouvait pas s'attendre aux résultats surprenants auxquels le procédé selon la présente invention a permis de parvenir.

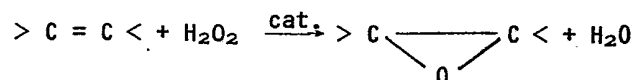
D'autres buts et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description suivante et des exemples donnés à titre limitatif.

Ce procédé selon la présente invention est un procédé catalytique
35 d'époxydation des oléfines, qui sera défini plus en détail ci-dessous, qui consiste à effectuer la réaction des oléfines avec le peroxyde d'hydrogène selon la technique de phase double, en présence de sels d'"onium", ce procédé étant caractérisé en ce que la réaction est effectuée dans un système liquide organo-aqueux à "phase double" formé de:

- a) une phase organique contenant essentiellement les oléfines, et
- 40 b) une phase acide aqueuse contenant essentiellement le peroxyde d'hydrogène,

en présence d'un système catalytique consistant en au moins un élément ou un dérivé d'un élément choisi dans le groupe comprenant du tungstène, du molybdène, du vanadium, et d'au moins un dérivé choisi dans le groupe consistant en phosphore et arsenic.

5 La réaction peut être représentée par le schéma réactionnel suivant:

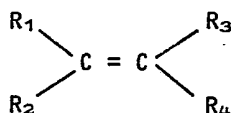


10 La réaction, ainsi qu'il a été indiqué ci-dessus, est effectuée dans un système organo-aqueux à double phase, sous agitation vigoureuse, en présence du système catalytique précité. La phase organique est formée d'une oléfine et éventuellement d'un solvant organique, et la phase aqueuse est formée de peroxyde d'hydrogène.

15 La température et la pression opératoire sont déterminées pratiquement par la réactivité et par la nature de l'oléfine, par la stabilité du peroxyde d'hydrogène et des sels d'"onium" utilisés dans le milieu organique, etc.

On a constaté que des températures comprises entre 0 et 120°C, et des pressions comprises entre la pression atmosphérique et environ 100 bars sont en général très satisfaisantes.

20 Les oléfines susceptibles d'être soumises à la réaction d'époxydation, conformes à la présente invention, peuvent présenter la formule suivante:



dans laquelle:

25 R₁, R₂, R₃ et R₄, éventuellement substitués par des groupes fonctionnels inertes dans les conditions réactionnelles, représentent indifféremment des atomes d'hydrogène ou des groupes hydrocarbonés, tels que les radicaux alkyles et alkényles, comprenant jusqu'à 30 atomes de carbone, cycloalkyles et cycloalkényles comprenant 3 à 12 atomes de carbone et, également, les
30 radicaux ayles, alkyl-ayles, alkényl-ayles ramifiés, comprenant 6 à 12 atomes de carbone,

R₁, R₂, R₃ et R₄, en outre, pouvant former ensemble, avec un groupe adjacent, des groupes alkyles ou alkényles comprenant de 1 à 12 atomes de carbone dans le cycle résultant.

35 Des groupes de substituants, inertes dans les conditions réactionnelles, peuvent consister, par exemple, en des groupes hydroxylique, halogène (chlore, brome, fluor, iode), nitro-, alcoxylique, amino, carbonyle, carboxylique, ester, amido, nitrile, etc.

Ainsi qu'il est indiqué ci-dessus, les groupes R_1 , R_2 , R_3 et R_4 peuvent également être des radicaux alkényles; en d'autres termes, le procédé, conformément à la présente invention, est également applicable à des polyoléfines telles que les diènes, triènes, conjuguées ou non.

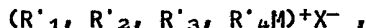
- 5 Les oléfines convenant tout particulièrement pour l'époxydation conforme à la présente invention peuvent consister, à titre d'exemples, en des hydrocarbures insaturés alkyls, alicycliques, alkylaryliques, tels que par exemple propylène, butènes, pentènes, et en général les mono- et di-oléfines linéaires ou ramifiées comprenant jusqu'à 20 atomes de carbone, cyclohexène, 10 norbornène, limonène, camphène, vinyl-cyclohexène, styrène, indène, stilbène, etc.; les halogénures d'alkyles insaturés tels que halogénures d'allyles, les acides insaturés et leurs esters tels que acides acrylique, méthacrylique, crotonique, oléique, etc.; les alcools insaturés et leurs esters, tels que alcool allylique, etc.; les aldéhydes et cétones insaturés tels que méthyl- 15 allylcétone, etc.

- Des valeurs du pH acide conduisent à une augmentation de la stabilité du peroxyde d'hydrogène, mais rendent l'époxyde instable. Aussi, des valeurs de pH convenables sont celles comprises entre 2 et 6. Cet intervalle de valeur de pH en pratique est obtenu directement par la présence du système formé des 20 réactifs et du catalyseur employé ou, le cas échéant, il peut être additionné à cette fin d'acides minéraux (HCl, etc.).

Par ailleurs, ainsi qu'il a déjà été indiqué ci-dessus, la technique de réaction de phase double adoptée rend les opérations de ce procédé moins sensibles aux variations occasionnelles des valeurs de pH.

- 25 La durée de la réaction dépend de la nature et de la quantité de catalyseur, du milieu utilisé en tant que solvant et de l'oléfine employée. En général, une durée comprise entre quelques minutes et quelques heures est suffisante pour permettre à la réaction de parvenir à son terme.

- Les sels d'"onium" quaternaires utilisés dans le procédé sont des sels 30 connus couverts par la formule suivante:



dans laquelle:

- M est un élément pentavalent appartenant au Groupe VA de la Classification Périodique;
- 35 X^- est un anion stable, tel que chlore, brome HSO_4^- , NO_3^- , etc.,
- R'_1 , R'_2 , R'_3 et R'_4 , sont des groupes hydrocarbonés monovalents ayant un nombre total d'atomes de carbone pouvant atteindre 70, et de préférence compris entre 25 et 40.

En fonction du cas où M est un atome d'azote, phosphore, arsenic et antimoine, on obtient les sels d'"onium" correspondants, c'est-à-dire les sels d'ammonium, de phosphonium, d'arsonium et d'antimonium.

Le système catalytique comprend, conformément à la présente invention, un premier constituant formé d'au moins un élément appartenant au groupe comprenant tungstène, molybdène et vanadium, et de préférence le tungstène, ou d'au moins un dérivé minéral organique ou organo-métallique de ces éléments, susceptible d'être transformé *in situ*, et dans les conditions réactionnelles en un composé catalytiquement actif.

Les dérivés de tels éléments ayant des caractéristiques convenables sont les oxydes, oxydes mixtes ou oxydes-sels, les oxy-acides, les homopolyacides, et leurs sels, les hétéropolyacides (l'acide silico-molybdique, l'acide silico-tungstique, etc) et leurs sels; les sels dérivés d'acides minéraux (tels que acide chlorhydrique, etc.), les naphténates, les acétonates, les dérivés carbonylés, etc.

Des composés susceptibles d'être utilisés de façon efficace sont, outre les éléments tels quels consistant en tungstène, molybdène et vanadium, les acides tungstiques, molybdiques, vanadiques et les sels neutres correspondants ou acides de métaux alcalino-terreux ou alcalins, les métaux carbonyles tels que $W(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, les oxydes appartenant au groupe des MoO_2 , Mo_2O_5 , Mo_2O_3 , MoO_3 , WO_2 , W_2O_5 , WO_6 , VO_2 , V_2O_3 , V_2O_5 , les sulfures tels que WS_2 , WS_3 , etc., les oxychlorures, les chlorures, les naphténates, les stéarates de molybdène, de tungstène ou de vanadium, etc.

Le second constituant du système catalytique, conformément à la présente invention, est formé d'au moins un dérivé minéral, organique ou organo-métallique d'un élément choisi dans le groupe comprenant phosphore et arsenic, susceptible de former dans les conditions réactionnelles une association catalytiquement active avec le premier constituant cité ci-dessus.

Des dérivés ayant de telles caractéristiques sont les oxydes, oxyacides et leurs sels; les sulfures, les sels dérivant d'hydroacides (tels que HCl, etc.), les composés de formule: $R''_1R''_2M(=O)X$, $R''_3M(=O)XY$, dans laquelle:

M est l'élément précité (phosphore ou arsenic),

R''_1 , R''_2 et R''_3 , sont, indifféremment l'un de l'autre, les atomes d'hydrogène, les radicaux alkyle, cycloalkyle, aryle, alkylaryle, comprenant jusqu'à 12 atomes de carbone, et

X et Y, sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné (alkyle, aryle, etc.), un halogène (chlore), hydroxy, alcoxy, carboxy, ou un oxyacide minéral, etc.

Des constituants tout particulièrement efficaces peuvent consister en les acides phosphorique, phosphoreux, polyphosphorique, pyrophosphorique, arsénieux, arsénic, phosphonique, arsonique, et leurs sels alcalins, les oxydes consistant en P_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 , As_2O_5 , les oxychlorures, fluorures, chlorures d'arsenic et de phosphore.

Les deux ou plus éléments constituant le système catalytique utilisé conformément au procédé de la présente invention peuvent appartenir à différentes molécules ou peuvent être partis de la même molécule complexe dans laquelle les deux ou plus de deux éléments se trouvent.

Dans ce cas, on peut utiliser des hétéropolyacides tels que les acides phosphotungstique, arsénotungstique, phosphomolybdique, hétéropolyacide, etc., ou leurs sels alcalins ou alcalino-terreux.

Ils peuvent être aisément obtenus par chauffage et acidification d'une solution par exemple formée de tungstate, et d'un sel de l'atome central du complexe dans l'état d'oxydation convenable, etc., conformément à des méthodes connues.

De façon similaire, les composés ayant les formules suivantes:



ainsi que définis ci-dessus, sont soit disponibles sur le marché, soit peuvent être préparés à l'aide des méthodes classiques.

Les deux ou plusieurs constituants du système catalytique sont utilisés selon un rapport atomique exprimé par le rapport de tous les métaux appartenant au premier groupe par rapport à tous ceux appartenant au deuxième groupe des éléments précités, ce rapport étant de préférence compris entre 12 et 0,1 et, de préférence, entre 1,5 et 0,25.

Le système catalytique est de plus utilisé en quantités comprises entre 0,0001 et 1 atome/g de métal ou de métal total appartenant au premier groupe des éléments par mole de peroxyde d'hydrogène, et de préférence entre 0,005 et 0,2 atome/g par mole.

On peut utiliser, ainsi qu'il est indiqué ci-dessus, également des mélanges d'éléments et/ou de catalyseurs en dérivant, dans la composition donnée du système catalytique.

La quantité de sel d'"onium" ou quaternaire présent dans le système hétérogène peut varier dans de très larges limites. Dans tous les cas, on peut obtenir des résultats très efficaces en utilisant de 0,01 à 2 moles de sel d'"onium" par atome/g de catalyseur et, de préférence, de 0,1 à 1 mole par atome/g exprimée par rapport au premier constituant ou à la somme des premiers constituants.

Des sels d'"onium" efficaces consistent en le chlorure de dicétyldiméthylammonium, le chlorure de tricaprylméthylammonium, etc.

Les réactifs sont utilisés en rapports pratiquement équimoléculaires, et un excès limité ou le manque de l'un des constituants par rapport à l'autre n'est pas d'un très grand inconvénient pour le déroulement de la réaction.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995
1000

Simplement à titre indicatif, des valeurs opératoires convenables correspondent aux cas dans lesquels les rapports sont compris entre 0,1 et environ 50 moles d'oléfine par mole de peroxyde d'hydrogène, la réaction étant de préférence mise en oeuvre pour des valeurs de ce rapport comprises entre 1 et 20.

La réaction est effectuée, ainsi qu'il a été indiqué ci-dessus, selon la technique dite de phase double. Plus particulièrement, la phase organique (a) peut indifféremment être formée de l'oléfine réagissant elle-même, utilisée en un excès convenable, ou être formée de l'oléfine réagissante dissoute dans un solvant organique convenable et réel.

A titre de solvants de la phase organique, on peut utiliser tout solvant organique pratiquement imiscible avec la phase organique.

Des résultats très efficaces ont été obtenus grâce à l'emploi d'hydrocarbures aromatiques, alicycliques, aliphatiques, tels que: heptane, octane, cyclohexane, benzène, toluène, xylènes, etc.; d'hydrocarbures chlorés, tels que: dichlorométhane, trichlorométhane, chloroéthanes, chloropropane, dichloroéthanes, trichloroéthanes, tétrachloroéthanes, di- et trichloropropanes, tétrachloropropanes, chlorobenzène, ou des esters alkyliques tels que acétate d'éthyle et autres mélanges de ces différents composés.

Le choix du type de la phase organique (a) devient évident à l'homme de l'art, par exemple, de cas en cas, en fonction de la réactivité de l'oléfine de départ et des paramètres utilisés dans chaque cas.

Dans le cas où dans la phase organique on emploie les solvants inertes précités, la concentration de l'oléfine dans le solvant n'est pas critique pour la mise en oeuvre de l'invention.

Les valeurs tout particulièrement convenables de la concentration de l'oléfine dans la phase organique sont comprises entre 5% et environ 95% en poids, les valeurs inférieures ou supérieures étant toutefois compatibles dans les limites de leur possibilité de mise en oeuvre.

La concentration en peroxyde d'hydrogène dans la phase aqueuse est de préférence maintenue entre 0,1 et environ 70% (en proportions pondérales).

Cependant, le procédé selon la présente invention offre l'avantage de permettre la mise en oeuvre de la réaction avec des valeurs de concentration en peroxyde d'hydrogène faibles.

Il s'est révélé tout particulièrement efficace des valeurs de la concentration en peroxyde d'hydrogène comprises entre 1% et environ 10%.

Se sont également révélées tout à fait convenables, des valeurs inférieures à 1%. Ceci montre l'impact économiquement favorable du procédé selon la présente invention lorsqu'on le compare avec les préparations coûteuses impliquant des solutions à concentrations supérieures à 70%, ainsi que cela est le cas de l'état de la technique, avec la nécessité de maintenir des concentrations élevées durant le déroulement du procédé, ce qui implique, comme il a été indiqué ci-dessus, des exigences de sécurité très grandes.

Selon un mode de mise en oeuvre de la présente invention, on peut opérer suivant les conditions suivantes:

Dans un réacteur pourvu d'un agitateur et d'un système de contrôle du développement thermique ainsi que d'un réfrigérant à reflux, on introduit, en quantités et rapports pré-établis, les réactifs (H_2O_2 et l'oléfine dans le solvant). Ensuite, on introduit le système catalytique et le reste du solvant avec le sel d'"onium" utilisé en quantités convenables. Sous agitation vigoureuse, le mélange hétérogène est amené à la température réactionnelle durant le temps requis. A la fin de cette période, après séparation de phases et retour à température ambiante, l'époxyde et les réactifs sont séparés par les méthodes classiques (telles que distillation, par exemple, etc.).

Le procédé s'avère tout particulièrement efficace du fait des conditions opératoires simples et douces.

Plus particulièrement, il peut être mis en oeuvre avec des concentrations en oléfines élevées dans le milieu formant le solvant, ou également en l'absence de solvant, ce qui présente des avantages économiques et technologiques correspondants.

Dans les procédés connus qui ne nécessitent pas la présence de solvants et qui sont mis en oeuvre en phase homogène en présence de H_2O_2 concentré, on prévoit d'importants excès de l'oléfine de départ, qu'il faut utiliser pour disposer des marges de sécurité convenables. Cette circonstance n'est pas nécessaire dans le cas du procédé selon la présente invention car, au contraire, les difficultés que nécessitent les problèmes de sécurité expliqués ci-dessus, ne sont pas nécessaires du fait des techniques de phase double.

L'invention sera d'ailleurs mieux comprise à la lecture des exemples suivants, donnés à titre non-limitatif, qui font apparaître la possibilité d'utiliser le peroxyde d'hydrogène à concentration faible, composé qu'il est aisé et économique de trouver sur le marché ou qui peut encore, par ailleurs, être préparé sans impliquer de grands risques.

Enfin, les rendements élevés et la sélectivité élevée que l'on obtient grâce au procédé selon la présente invention sont de grand intérêt sous l'angle de l'application industrielle.

Les Exemples 4 et 18 ci-dessous sont donnés à titre comparatif aux fins de comparer les résultats obtenus dans les autres exemples avec les résultats obtenus pour ces Exemples 4 et 18 correspondant à des conditions conformes à celles de l'état de la technique.

Les symboles p/v signifient poids/volume.

EXEMPLE 1

10 Dans un ballon à quatre cols, pourvu d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un réfrigérant à reflux, on introduit 22,1g d'octène-1 (0,197 mole), 0,8g de chlorure de tricaprilméthylammonium (0,002 mole), 40 cm³ d'eau, 1,65g de Na₂WO₄·2H₂O (0,005 moles), 0,83g de NaH₂PO₄·H₂O (0,006 mole), 2 cm³ d'une solution à 14,7% en p/v de H₃PO₄ (0,003 mole), 10,96g de H₂O₂ à 38,2% (0,123 mole) et 16 cm³ de 1,2-dichloroéthane.

Ensuite, le mélange est additionné de 1,30 cm³ de H₂SO₄ à une concentration de 31,7 et, sous agitation vigoureuse, le mélange est rapidement porté à 70°C, puis maintenu à cette température durant 45 minutes.

A la fin de la réaction, un titrage iodométrique effectué sur la masse réactionnelle fait apparaître la présence de 0,0023 mole de H₂O₂ n'ayant pas réagi et une chromatographie en phase gazeuse montre la présence de 0,102 mole d'époxyoctane, ce qui correspond à un taux de conversion du peroxyde d'hydrogène de 98,1% et à une sélectivité en époxyoctane de 84,5%.

EXEMPLE 2

25 Dans un ballon à quatre cols, pourvu d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un réfrigérant à reflux, on introduit 35,61g d'octène-1 (0,318 mole), 60 ml de benzène, 1,2g de chlorure de dicétyldiméthylammonium (0,002 mole), 40 ml d'eau, 3,3g de Na₂WO₄·2H₂O (0,010 mole), 7,0 ml de H₃PO₄ à 14,7% en p/v (0,0105 mole) et 11,47g de H₂O₂ à une concentration en 38,2% (0,120 mole).

30 Le mélange est alors porté rapidement à une température de 70°C, sous agitation vigoureuse, et maintenu à cette température durant 2 heures.

A la fin de la réaction, un titrage iodométrique effectué sur la masse réactionnelle fait apparaître la présence de 0,0097 mole d'H₂O₂ n'ayant pas réagi, et une chromatographie en phase gazeuse montre la présence de 0,1014 mole d'époxyoctane, ce qui correspond à un taux de conversion du peroxyde d'hydrogène à 92,4%, et à une sélectivité en époxyoctane de 86,4%.

EXEMPLE 3

Dans un ballon à quatre cols, pourvu d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un réfrigérant à reflux, on introduit 22,1g de 1-octène (0,197 mole),

1,2g de chlorure de dicétyldiméthylammonium (0,002 moles), 40 cm³ d'H₂O, 1,65g de Na₂WO₄·2H₂O (0,005 mole), 0,83g de NaH₂PO₄ (0,006 mole), 2 cm³ de H₃PO₄ à une concentration de 14,7% p/v (0,003 mole) et 10,96g de H₂O₂ à une concentration de 38,2% (0,123 mole).

- 5 On ajoute alors 0,95g de H₂SO₄ à une concentration de 31,7% et, sous agitation vigoureuse, porte le mélange rapidement à une température de l'ordre de 70°C et le maintient à cette température durant 45 minutes. Lorsque la réaction est achevée, un titrage par voie iodométrique montre la présence de 0,006 mole de H₂O₂ n'ayant pas réagi et, par chromatographie
- 10 en phase gaz liquide, de 0,0936 mole d'époxyoctane, ce qui correspond à un taux de conversion du H₂O₂ de 95% et à une sélectivité en époxyoctane de 80%.

EXEMPLE 4 (exemple comparatif):

- On répète la méthode décrite dans l'Exemple 2, si ce n'est que l'on remplace le H₂PO₄ par une quantité équivalente de H₂SO₄. Après 2 heures de
- 15 réaction, le titrage effectué sur le produit réactionnel montre la présence de 0,0986 mole de peroxyde d'hydrogène n'ayant pas réagi et de 0,007 mole d'époxyoctane, ce qui correspond à un taux de conversion du peroxyde d'hydrogène de 23,5% et une sélectivité en époxyoctane de 23,2%.

EXEMPLE 5

- 20 Dans un ballon à quatre cols, pourvu d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un réfrigérant à reflux, on introduit 22,1g de 1-octène (0,197 mole), 0,8g (0,002 mole) de chlorure de tricaprylméthylammonium, 40 cm³ d'H₂O, 1,65g de Na₂WO₄·2H₂O (0,005 mole), 3,12g (0,010 mole) de Na₂HAsO₄·7H₂O, 10,96g (0,005 mole) de H₂O₂ à 38,2%, et 16 cm³ de 1,2-dichloroéthane.
- 25 On ajoute alors 3 cm³ d'H₂SO₄ à 31,7% puis, sous agitation vigoureuse, porte rapidement le mélange à une température de 70°C et l'y maintient à cette température durant 45 mn. A la fin de la réaction, le dosage du milieu réactionnel montre la présence de 0,0047 mole d'H₂O₂ n'ayant pas réagi (taux de conversion de 96,2%) et de 0,0978 mole d'époxyoctane (sélectivité de 82,6%).

- 30 EXEMPLE 6 (exemple comparatif):

- On opère selon la méthode décrite dans l'Exemple 5, en l'absence complète toutefois de tungstate, mais en employant 240 ml de H₂SO₄ à 31,7%. Ensuite, on laisse la réaction se poursuivre durant 60 mn, puis effectue un dosage sur la masse réactionnelle qui permet de constater que la quantité
- 35 de H₂O₂ présente est égale à celle qui a été introduite initialement. La chromatographie en phase gaz liquide ne révèle pas la présence d'époxyoctane.

EXEMPLE 7

- On opère selon la méthode décrite dans l'Exemple 1, en employant toutefois 0,93g de chlorure d'hexadécyltributylphosphonium (0,002 mole) au lieu
- 40 du sel d'ammonium quaternaire. On laisse la réaction se poursuivre durant

60 mn, puis on effectue un dosage sur la masse réactionnelle, qui montre la présence de 0,051 mole d' H_2O_2 n'ayant pas réagi (taux de conversion de 95,9%) et de 0,0892 mole d'époxyoctane (sélectivité de 75,6%).

EXEMPLE 8

5 On répète la méthode décrite dans l'Exemple 2, si ce n'est qu'en tant que catalyseur, on utilise 2,46g de phosphotungstate de sodium (0,10 atome/g de tungstène) et que l'on ajoute au système réactionnel 1,9 ml de NaOH, à une concentration de 35%.

Après 2 heures de réaction, effectuée selon la méthode décrite dans l'Exemple 1,
10 on constate par titrage que le produit réactionnel contient 0,0376 mole de peroxyde d'hydrogène n'ayant pas réagi, et 0,0568 mole d'époxyoctane, ce qui correspond à un taux de conversion du peroxyde d'hydrogène à 70,8%, et une sélectivité en époxyoctane de 62,1%.

EXEMPLE 9

15 Dans un ballon à quatre cols, pourvu d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un réfrigérant à reflux, on introduit 31,1g (0,379 mole) de cyclohexène, 0,6g (0,001 mole) de chlorure de dicétyldiméthylammonium, 40 cm³ d' H_2O , 0,66g (0,002 mole) de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, 1,1 cm³ (0,0015 mole) de H_3PO_4 à 14,7%, 10,96g (0,123 mole) de H_2O_2 à 38,2% et 40 cm³ de benzène.

20 Ce mélange, soumis à agitation intense, est porté rapidement à une température de 70°C, puis maintenu à cette température durant 15 minutes. A la fin de cette période, on effectue un dosage sur le milieu réactionnel qui permet de constater la présence de 0,009 mole de H_2O_2 n'ayant pas réagi et de 0,096 mole d'époxy cyclohexane, ce qui correspond à un taux de conversion du peroxyde
25 d'hydrogène de 92,6% et à une sélectivité en époxycyclohexane de 84%.

EXEMPLE 10

Dans un ballon à quatre cols, pourvu d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un réfrigérant à reflux, on introduit 16,2g de cyclohexène (0,197 mole),
60 ml de benzène, 1,2g de chlorure de dicétyldiméthylammonium (0,002 mole),
30 40 ml d'eau, 3,3g de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (0,010 mole), 4,62 ml de H_3PO_4 à 14,7% p/v (0,0069 mole) et 11,47g de H_2O_2 à une concentration de 38,2% (0,129 mole).

Ce mélange est alors porté rapidement à une température de 70°C, sous agitation vigoureuse, et maintenu à cette température durant 30 minutes.

A la fin de la réaction, un titrage effectué sur le produit réactionnel
35 montre la présence de 0,015 mole de H_2O_2 n'ayant pas réagi et de 0,099 mole d'époxy cyclohexane, ce qui correspond à un taux de conversion du peroxyde d'hydrogène de 88,4% et une sélectivité en époxycyclohexane de 86,8%.

EXEMPLE 11

Dans un ballon à quatre cols, pourvu d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un réfrigérant à reflux, on introduit 30,2g de cyclohexène (0,368 mole), 0,6g de chlorure de dicétyldiméthylammonium (0,001 mole), 40 cm³ de H₂O, 5 0,66g de Na₂WO₄·2H₂O (0,002 moles), 1,1 cm³ de H₃PO₄ à concentration de 14,7% p/v (0,0015 mole) et 11,2g de H₂O₂ à 38,2% (0,126 mole). Sous agitation vigoureuse, le mélange est porté à une température de l'ordre de 70°C et est maintenu à cette température durant 15 mn (la réaction est initialement exothermique). A la fin de cette réaction, un titrage effectué 10 sur le milieu réactionnel montre la présence de 0,0057 mole d'H₂O₂ n'ayant pas réagi (soit un taux de conversion de 95,5%) et de 0,0985 mole d'époxy-cyclohexane (sélectivité de 81,9% sur H₂O₂).

EXEMPLE 12

Dans un ballon à quatre cols, pourvu d'un agitateur, d'un thermomètre et 15 d'un réfrigérant à reflux, on introduit 29,1g (0,355 mole) de cyclohexène, 20 ml de 1,2-dichloroéthane, 0,4g (0,001 mole) de chlorure de tricaprilméthylammonium, 40 ml d'eau, 0,66g (0,002 mole) de Na₂WO₄·2H₂O, 1,1 ml (0,0015 mole) de H₂PO₄ à 14,7% p/v et 10,96g (0,123 mole) de H₂O₂ à 38,2%.

Le mélange réactionnel est alors porté rapidement à 70°C et maintenu à 20 cette température durant 45 minutes. A la fin de cette période, on effectue un dosage sur le milieu réactionnel qui montre la présence de 0,004 mole de H₂O₂ n'ayant pas réagi et de 0,099 mole d'époxy-cyclohexane, ce qui correspond à un taux de conversion du peroxyde d'hydrogène de 96,7% et à une sélectivité en époxy-cyclohexane de 83%.

25 EXEMPLE 13

On répète la méthode décrite dans l'Exemple 10, si ce n'est que l'on utilise 4,9 ml de H₃PO₄ à 14,7% p/v (0,0074 mole), et que l'on opère à 50°C. Après 30 mn de réaction, le titrage effectué sur la masse réactionnelle montre la présence de 0,037 mole de H₂O₂ n'ayant pas réagi et de 0,0848 mole 30 d'époxy-cyclohexane, ce qui correspond à un taux de conversion du peroxyde d'hydrogène de 71,3% et à une sélectivité en époxy-cyclohexane de 92,1%.

EXEMPLE 14

On répète la méthode décrite dans l'Exemple 13, la durée réactionnelle étant portée à 1 heure. Un titrage effectué sur la masse réactionnelle 35 montre la présence de 0,0122 mole de peroxyde d'hydrogène n'ayant pas réagi et de 0,0951 mole d'époxy-cyclohexane, ce qui correspond à un taux de conversion du peroxyde d'hydrogène de 90,5% et à une sélectivité en époxy-cyclohexane de 81,4%.

EXEMPLE 15

On répète la méthode décrite dans l'Exemple 10, si ce n'est que l'on utilise 3,96g de WCl_6 (0,010 mole) au lieu de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 3,58g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (0,010 mole) au lieu de H_3PO_4 . A la masse réactionnelle, on ajoute alors 8,5 ml de NaOH à une concentration de 35%. Après 35 mn de réaction, un titrage effectué sur la masse réactionnelle, montre la présence de 0,01057 mole de peroxyde d'hydrogène n'ayant pas réagi et de 0,0688 mole d'époxycyclohexane, ce qui correspond à un taux de conversion du peroxyde d'hydrogène à 91,6% et à une sélectivité en époxycyclohexane de 55,9%.

EXEMPLE 16

On répète la méthode décrite dans l'Exemple 10, si ce n'est que l'on utilise 3,52g de $\text{W}(\text{CO})_6$ (0,010 mole) au lieu de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, et 3,58g (0,010 mole) de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ au lieu de H_3PO_4 . On ajoute alors à ce mélange 2 ml de H_2SO_4 à une concentration de 31,7%. Après 30 mn de réaction, un titrage effectué sur la masse réactionnelle montre la présence de 0,00506 mole de peroxyde d'hydrogène n'ayant pas réagi et de 0,0565 mole d'époxycyclohexane, ce qui correspond à un taux de conversion du peroxyde d'hydrogène de 96,1% et une sélectivité en époxycyclohexane de 43,6%.

EXEMPLE 17

On opère selon la méthode décrite dans l'Exemple 10, si ce n'est que l'on utilise 4,4 ml de H_3PO_4 à concentration p/v de 14,7% (0,0066 moles). Après 1 heure de réaction, un titrage effectué sur la masse réactionnelle montre la présence de 0,0407 mole de peroxyde d'hydrogène n'ayant pas réagi et de 0,0805 mole d'époxycyclohexane, ce qui correspond à un taux de conversion du peroxyde d'hydrogène de 68,4% et une sélectivité en époxycyclohexane de 91,1%.

30 EXEMPLE 18 (exemple comparatif):

On opère selon la méthode décrite dans l'Exemple 17, en remplaçant toutefois l'acide phosphorique par une quantité équivalente d'acide sulfurique. Après 30 mn de réaction, un titrage effectué sur la masse réactionnelle montre la présence de 0,00413 mole d'époxycyclohexane.

35 EXEMPLE 19 (exemple comparatif):

On opère selon la méthode de l'Exemple 17, mais en l'absence de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et en remplaçant H_3PO_4 par 0,9g (0,006 mole) de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. On laisse la réaction se poursuivre durant 30 mn. On constate que le peroxyde d'hydrogène est resté inaltéré et aucune présence d'époxycyclohexane n'a pu être détectée par chromatographie en phase gaz-liquide.

EXEMPLE 20

On opère selon la méthode décrite dans l'Exemple 13, si ce n'est que l'on utilise 2,42g de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,010 mole) au lieu de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 5,1g de H_3PO_4 à concentration de 14,7% p/v (0,0077 mole).

- 5 Après 30 mn de réaction, un titrage effectué sur la masse réactionnelle montre la présence de 0,1088 mole de peroxyde d'hydrogène n'ayant pas réagi et de 0,0010 mole d'époxycyclohexane, ce qui correspond à un taux de conversion du peroxyde d'hydrogène de 15,6% et une sélectivité en époxycyclohexane de 49,5%.

10 EXEMPLE 21

On opère selon la méthode décrite dans l'Exemple 10, si ce n'est que l'on utilise au lieu de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et H_3PO_4 , 2,46g de $2\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (phosphotungstate de sodium) correspondant à 0,010 atome/g de tungstène et à 0,008 atome/g de P.

- 15 A ce mélange, on ajoute alors 1,9 ml de NaOH à une concentration de 35%. Après 30 mn de réaction, on effectue un dosage sur la masse réactionnelle qui établit la présence de 0,0877 mole de peroxyde d'hydrogène n'ayant pas réagi et de 0,0245 mole d'époxycyclohexane, ce qui correspond à un taux de conversion du peroxyde d'hydrogène de 32,1% et à une sélectivité en époxycyclohexane de 59,3%.

EXEMPLE 22

On opère dans ce cas selon la méthode décrite dans l'Exemple 2, en utilisant 2,42g (0,010 mole) de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ au lieu de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et en utilisant 1,2-dichloroéthane (60 ml) au lieu de benzène en tant que solvant

- 25 On laisse la réaction se poursuivre durant 2 heures, puis un dosage iodométrique effectué sur le milieu réactionnel montre la présence de 0,1105 mole de peroxyde d'hydrogène n'ayant pas réagi et de 0,0081 mole d'époxyoctane, ce qui correspond à un taux de conversion du peroxyde d'hydrogène de 14,3% et à une sélectivité en époxyoctane de 43,8%.

30 EXEMPLE 23

On répète la méthode décrite dans l'Exemple 1, en remplaçant toutefois le 1-octène par 33,35g (0,1985 mole) de 1-dodécène. Après 1 heure, un dosage effectué sur le milieu réactionnel montre la présence de 0,0059 mole de peroxyde d'hydrogène n'ayant pas réagi et de 1,2-époxydodécane, ce qui correspond à un taux de conversion du peroxyde d'hydrogène de 91,9% et à une sélectivité en époxydodécane de 80,7%.

- 35

EXEMPLE 24

Dans un autoclave ayant une capacité de 1l, revêtu de verre et pourvu d'un agitateur magnétique, on introduit 2,48g (0,0075 mole) de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1,25g (0,009 mole) de $\text{Na H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2,9 ml (0,0044 mole) de H_3PO_4 à 14,7% p/v, 5 0,25 ml de H_2SO_4 à une concentration de 31,7%, 50 ml de 1,2-dichloroéthane, 1,3g (0,0032 mole) de chlorure de tricaprilméthylammonium, 32,35g (0,363 mole) de H_2O_2 à une concentration de 38,2%.

Après élimination de l'air de l'autoclave, on introduit dans ce dernier 72g de propylène (1,714 mole). Le milieu réactionnel est alors chauffé jusqu'à 10 60°C sous agitation vigoureuse, de façon à atteindre une pression de 18 atm. Le milieu réactionnel est alors maintenu à cette température durant 1 heure. A la fin de cette période, on refroidit, puis un dosage effectué sur le milieu réactionnel montre la présence de 6,32g (0,186 mole) de H_2O_2 n'ayant pas réagi et 6,73g (0,116 mole) d'oxyde de propylène, ce qui correspond à un taux de 15 conversion du peroxyde d'hydrogène de 48,76% et à une sélectivité en oxyde de propylène de 65,5%. On obtient, en outre, 0,63g (0,008 mole) de propylène glycol.

Bien entendu, la présente invention n'est nullement limitée aux exemples et modes de mise en oeuvre mentionnés ci-dessus; elle est susceptible de 20 nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art, suivant les applications envisagées et sans que l'on ne s'écarte de l'esprit de l'invention.

REVENDEICATIONS

1.- Procédé pour l'époxydation catalytique d'oléfines par réaction avec le peroxyde d'hydrogène selon la technique dite de phase double, en présence de sels d'"onium", caractérisé en ce que la réaction est effectuée dans un système liquide organo-aqueux à deux phases formé de:

- a) une phase organique contenant pratiquement l'oléfine, et
- b) une phase acide aqueuse contenant pratiquement le peroxyde d'hydrogène, en présence d'un système catalytique formé d'au moins un premier élément ou dérivé de cet élément choisi dans le groupe comprenant tungstène, molybdène et vanadium, et d'au moins un dérivé choisi dans le groupe comprenant le phosphore et l'arsenic.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est effectué à une température comprise entre environ 0 et 120°C.

3.- Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est effectué à une pression comprise entre 1 et 100 bars.

4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'oléfine présente la formule:



dans laquelle:

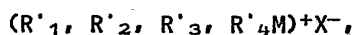
R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , éventuellement substitués par des groupes fonctionnels inertes dans les conditions réactionnelles, représentent, indépendamment l'un de l'autre, des atomes d'hydrogène ou des groupes hydrocarbonés choisis dans les groupes comprenant les radicaux alkyles et alkényles, comportant jusqu'à 30 atomes de carbone, les groupes cycloalkyles et cycloalkényles comprenant 3 à 12 atomes de carbone, éventuellement ramifiés parmi lesquels on peut citer les groupes aryles, alkyl-aryles, alkényl-aryles, comportant 6 à 12 atomes de carbone, et dans lesquels, en outre, R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , peuvent former entre eux avec un groupe adjacent des groupes alkyles ou alkényles comprenant jusqu'à 12 atomes de carbone dans le cycle résultant.

5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le groupe fonctionnel inerte formant le substituant de l'oléfine est au moins un groupe choisi parmi les groupes hydroxyliques, les halogènes, les groupes nitro, alcoxyliques, amino, carbonyles, carboxyles, esters, amido et nitriles.

6.- Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que l'oléfine est choisie parmi les hydrocarbures insaturés alkyliques, alicyclique, alkyl-arylique, comprenant jusqu'à 20 atomes de carbone, parmi les halogénures d'alkyles insaturés, les acides insaturés et leurs esters, les alcools insaturés et leurs esters, les aldéhydes et cétones insaturés.

7.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre à un pH compris entre 2 et 6 environ.

8.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le sel d'"onium" quaternaire présente la formule:



dans laquelle:

M est un élément pentavalent appartenant au groupe VA de la Classification Périodique;

X⁻ est un anion choisi dans le groupe comprenant Cl, Br, HSO₄⁻, NO₃⁻, R'₁, R'₂, R'₃ et R'₄, présentant des groupes hydrocarbonés monovalents ayant un nombre total d'atomes de carbone pouvant atteindre 70, et de préférence compris entre 25 et 40.

9.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le premier constituant catalytique est formé d'au moins un élément ou dérivé minéral, organique ou organométallique d'un tel élément, choisi dans le groupe comprenant tungstène, molybdène et vanadium, et de préférence le tungstène, susceptible d'être transformé *in situ* dans les conditions réactionnelles en un composé ou espèce catalytiquement actif.

10.- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le premier élément formant le catalyseur est choisi dans le groupe comprenant les oxydes, les oxydes mixtes, les oxyacides, les homopolyacides et leurs sels, les éthéropolyacides et leurs sels, les sels dérivant d'un acide hydrogéné minéral, les naphtéates, les acétylacétonates, les dérivés carbonyles des éléments W, Mo et V.

11.- Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que le premier constituant catalytique est choisi dans le groupe comprenant tungstène, molybdène et vanadium à l'état métallique, les acides tungstique, molybdénique et vanadique, ainsi que leurs sels neutres ou acides correspondants des métaux alcalins ou alcalino-terreux, les métaux carbonyles W(CO)₆, Mo(CO)₆, les oxydes, tels que MoO₂, Mo₂O₅, Mo₂O₃, MoO₃, WO₂, W₂O₅, WO₆, VO₂, V₂O₃, V₂O₅, les sulfures tels que WS₂ et WS₃, les oxychlorures, les chlorures, les naphtéates et stéarates de molybdène, tungstène et vanadium.

12.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le deuxième constituant catalytique est formé d'au moins un dérivé minéral, organique ou métalorganique d'un élément consistant en phosphore ou arsenic susceptible de former dans des conditions réactionnelles une association catalytiquement active avec le premier constituant précité.

13.- Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le second constituant catalytique est choisi dans le groupe des oxydes, oxyacides et leurs sels, sulfures, sels dérivant d'un acide hydrogéné, de phosphore et d'arsenic, les composants de formules:



dans lesquelles:

M est un élément choisi dans le groupe comprenant phosphore et arsenic,

R''_1 , R''_2 , R''_3 , représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, ou des radicaux alkyle, cycloalkyle, aryle, alkylaryle, comprenant jusqu'à 12 atomes de carbone, et

X et Y représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle, aryle, aralkyle, hydroxy, halogéno, alcoxy, carboxyle ou oxyacide minéral.

14.- Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que le second constituant catalytique est choisi dans le groupe comprenant les acides phosphoriques, phosphoreux, polyphosphorique, pyrophosphorique, arsénieux, arsenic, phosphonique, arsonique et leurs sels alcalins, et les oxydes: P_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 , As_2O_5 , les oxychlorures, les fluorures, les chlorures de phosphore et d'arsenic.

15.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 14, caractérisé en ce que les deux ou plus de deux éléments constituant le catalyseur font partie de l'une ou de la même molécule complexe qui les contient.

16.- Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que les deux ou plusieurs éléments formant le catalyseur font partie d'un dérivé des hétéropolyacides choisis dans le groupe des hétéropolyacides phosphotungstiques, arsénotungstiques, phosphomolybdiques et de leurs sels alcalins et alcalino-terreux.

17.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 16, caractérisé en ce que les deux ou plusieurs constituants du système catalytique sont utilisés en un rapport atomique, exprimé en tant que total des métaux appartenant au premier groupe par rapport au total des métaux appartenant au second groupe des éléments, compris entre 12 et 0,1, et de préférence 1,5 et 0,25 environ.

18.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que le système catalytique est utilisé en quantités comprises entre 0,0001 et 1 atome/g au total du métal ou des métaux appartenant au premier groupe des éléments par mole de peroxyde d'hydrogène, et de préférence, comprises entre environ 0,005 et 0,2 atome/g par mole.

19.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que le système catalytique est formé d'un mélange d'éléments et/ou dérivés catalytiques.

20.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que les quantités de sels d'"onium" quaternaires utilisées dans le procédé sont comprises entre 0,01 et 2 moles de sel d'"onium" par 1 atome/g de catalyseur, et de préférence entre 0,1 et 1 mole de sel d'"onium" par 1 atome/g de catalyseur, exprimées par rapport au premier constituant ou à la somme totale des premiers constituants catalytiques.

21.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que le sel d'"onium" est choisi dans le groupe comprenant le chlorure de dicétyldiméthylammonium et le chlorure de tricaprylméthylammonium.

22.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que l'oléfine est utilisée en des rapports exprimés par rapport au peroxyde d'hydrogène, compris entre 0,1 et 50 moles d'oléfine par mole de peroxyde d'hydrogène, et de préférence entre 1 et 20 moles d'oléfine par mole de peroxyde d'hydrogène.

23.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé en ce que la concentration de l'oléfine dans la phase organique est comprise entre 5 et 95% en poids.

24.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisé en ce que la concentration en peroxyde d'hydrogène dans la phase aqueuse est comprise entre 0,1 et 70% environ.

25.- Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que la concentration en peroxyde d'hydrogène dans la phase aqueuse est de préférence comprise entre 1 et 10%.

26.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisé en ce que la phase organique est formée par l'oléfine de départ.

27.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, caractérisé en ce que en tant que solvants de la phase organique oléfinique, on utilise des solvants inertes pratiquement non-miscibles avec la phase aqueuse, de préférence choisis dans le groupe comprenant les hydrocarbures aromatiques, alicycliques, aliphatiques, les hydrocarbures chlorés, les esters alkylés et leurs mélanges.

28.- Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce que le solvant est choisi dans le groupe comprenant le benzène et le 1,2-dichloroéthane.

29.- Epoxydes d'oléfines obtenues à l'aide du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 28.