

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
3 janvier 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/00635 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C07D 301/12

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP01/07271

(22) Date de dépôt international : 26 juin 2001 (26.06.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0008354 28 juin 2000 (28.06.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du  
Prince Albert 33, B-1050 Bruxelles (BE).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) :  
BALTHASART, Dominique [BE/BE]; Rue du Château  
Beyaerd, 150, B-1120 Bruxelles (BE).

(74) Mandataires : VANDE GUCHT, Anne etc.; Solvay (So-  
ciété Anonyme), Département de la Propriété Intellectuelle,  
Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasi-  
en (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un  
brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE,  
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA,  
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE,  
SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU,  
ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasi- en (AM, AZ, BY, KG,  
KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY,  
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de  
la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour la désignation  
suivante US
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US  
seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.



WO 02/00635 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING OXIRANE

(54) Titre : PROCÉDE DE FABRICATION D'OXIRANNE

(57) Abstract: The invention concerns a method for making oxirane by reacting an olefin with a peroxidized compound in the presence of a catalyst and a solvent in at least two reactors arranged in series each containing part of the catalyst, said method consisting on carrying out two epoxidation reactions in series with an intermediate distillation, to minimise the formation of by-products.

(57) Abrégé: Procédé de fabrication d'oxiranne pour réaction d'une oléfine avec un composé peroxydé en présence d'un catalyseur et d'un solvant dans au moins deux réacteurs disposés en série dont chacun contient une partie du catalyseur, selon lequel on effectue deux réactions d'époxydation en série moyennant une distillation intermédiaire, pour minimaliser la formation de sous-produits.

## PROCEDE DE FABRICATION D'OXIRANNE

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'oxiranne par réaction entre une oléfine et un composé peroxydé en présence d'un catalyseur et d'un solvant. En particulier, elle concerne la fabrication d'oxyde de propylène (ou d'épichlorhydrine) par époxydation de propylène (ou de chlorure d'allyle) au  
5 moyen de peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur contenant du TS-1.

Il est connu de fabriquer de l'oxyde de propylène par réaction entre le propylène et un composé peroxydé en présence de TS-1. Par exemple, dans le brevet US 5,849,937 un tel procédé est réalisé dans plusieurs réacteurs disposés en série.

10 La demanderesse a constaté que ce procédé présente l'inconvénient de conduire à la formation de sous-produits, par exemple lorsque l'on utilise dans ce procédé connu une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à titre de composé peroxydé et du méthanol à titre de solvant. En effet, lorsque l'oxyde de propylène est fabriqué dans ces conditions, des sous-produits sont formés par réaction entre  
15 l'oxyde de propylène et l'eau ou le méthanol, et notamment le propylène glycol et des méthoxypropanols de formule  $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-OCH}_3$  et  $\text{CH}_3\text{-CH(OCH}_3\text{)-CH}_2\text{OH}$ . Lorsque l'épichlorhydrine est fabriquée, des sous-produits sont formés par réaction entre l'épichlorhydrine et l'eau ou le méthanol, et notamment le  
20 1-chloropropanediol et des chlorométhoxypropanols de formule  $\text{ClCH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-OCH}_3$  et  $\text{Cl-CH}_2\text{-CH(OCH}_3\text{)-CH}_2\text{OH}$ . La formation de sous-produits réduit la sélectivité du procédé et dès lors son rendement.

La présente invention vise à remédier à cet inconvénient en fournissant un nouveau procédé de sélectivité élevée, tout en gardant une activité (ou vitesse de réaction) élevée.

25 A cet effet, l'invention concerne un procédé de fabrication d'oxiranne par réaction d'une oléfine avec un composé peroxydé en présence d'un catalyseur et d'un solvant dans au moins deux réacteurs disposés en série dont chacun contient une partie du catalyseur, selon lequel on introduit dans un premier réacteur une première partie de l'oléfine, le solvant et le composé peroxydé, on y effectue une  
30 époxydation de la première partie de l'oléfine pour former une première partie de l'oxiranne, on soutire de ce réacteur un milieu comprenant la première partie

d'oxiranne formé, le solvant, l'oléfine non convertie et, le cas échéant, le composé peroxydé non consommé, on introduit le milieu dans une colonne à distiller, on recueille en tête de colonne la majeure partie de l'oxiranne formé et de l'oléfine non convertie, on recueille en pied de colonne le milieu appauvri en oxiranne contenant, le cas échéant, le composé peroxydé non consommé, on introduit dans un réacteur ultérieur le milieu appauvri en oxiranne et une autre partie de l'oléfine et éventuellement une autre partie du composé peroxydé, on y effectue une époxydation de l'autre partie de l'oléfine pour former une autre partie de l'oxiranne, et on recueille l'autre partie de l'oxiranne ainsi formé.

10 Une des caractéristiques essentielles de la présente invention réside dans la distillation intermédiaire effectuée entre les deux réactions d'époxydation. Ceci permet en effet de minimaliser la formation de sous-produits.

La distillation a pour fonction d'éliminer le plus vite possible l'oxiranne dès sa formation dans le milieu réactionnel pour éviter qu'il entre en contact avec les autres constituants du milieu réactionnel et pour éviter que des sous-produits soient ainsi formés. Cette séparation est effectuée dans une colonne à distiller séparée et distincte du réacteur d'époxydation. Puisque le catalyseur ne quitte pas le réacteur d'époxydation, la distillation est donc effectuée en l'absence du catalyseur d'époxydation afin d'éviter le contact entre l'oxiranne formé et le catalyseur d'époxydation car celui-ci favorise la formation des sous-produits.

La distillation permet de séparer la majeure partie de l'oxiranne formé du milieu réactionnel d'époxydation. Cette majeure partie est en général supérieure ou égale à 80 % de la quantité d'oxiranne formé dans le premier réacteur. Elle est le plus souvent supérieure ou égale à 90 %. Habituellement, elle est inférieure ou égale à 99 %. En particulier inférieure ou égale à 95 %.

Les conditions dans lesquelles sont réalisées la distillation dépendent de la nature de l'oxiranne (et notamment de sa température d'ébullition), de sa concentration dans le milieu introduit dans la colonne à distiller, de la nature des autres constituants du milieu (l'oléfine non convertie et le solvant), de leur température d'ébullition et du rendement souhaité de la distillation.

La distillation est généralement réalisée à une température supérieure ou égale à 10 °C, de préférence supérieure ou égale à 35 °C, les valeurs supérieures ou égales à 45 °C étant recommandées. La température est habituellement inférieure ou égale à 125 °C, le plus souvent inférieure ou égale à 100 °C, les valeurs inférieures ou égales à 90 °C étant préférées.

La distillation est couramment effectuée à une pression supérieure ou égale à 0,1 bar, de préférence supérieure ou égale à 0,5 bar, les valeurs supérieures ou égales à 1 bar étant les plus courantes. La pression est en général inférieure ou égale à 10 bar, en particulier inférieure ou égale à 5 bar, les valeurs inférieures ou égales à 2 bar étant tout particulièrement recommandées. Dans la présente description, toute référence à la pression de la distillation correspond à la pression absolue mesurée en tête de la colonne de distillation.

La colonne de distillation utilisable dans le procédé selon l'invention est connue en elle-même. On peut utiliser, par exemple, une colonne à plateaux conventionnels ou une colonne à plateaux de type "dual-flow" ou encore une colonne à empilage en vrac ou structuré.

Le nombre de plateaux théoriques dans la colonne à distiller est généralement supérieur ou égal à 20, plus spécialement supérieur ou égal à 30. Un nombre inférieur ou égal à 80 donne de bons résultats. Un nombre inférieur ou égal à 60 est recommandé.

Le taux de reflux molaire (qui correspond au débit molaire de liquide renvoyé en tête de colonne ramené à l'ensemble du distillat - vapeur plus liquide - prélevé en tête de colonne) dans la colonne à distiller est habituellement supérieur ou égal à 0,5, de préférence supérieur ou égal à 0,8. Ce taux est couramment inférieur ou égal à 5, le plus souvent inférieur ou égal à 2,5.

Dans le procédé selon l'invention on met en œuvre une installation comprenant au moins deux réacteurs d'époxydation disposés en série et reliés entre eux. Chaque réacteur est alimenté en oléfine. Le composé peroxydé et le solvant sont introduits dans le premier réacteur. Du composé peroxydé frais peut également être introduit dans un ou plusieurs des réacteurs ultérieurs. Chaque réacteur contient une partie du catalyseur qui ne quitte pas ce réacteur. Lorsque le catalyseur est présent sous la forme d'un lit fixe, il n'est en général pas nécessaire de prendre des précautions pour maintenir le catalyseur dans le réacteur. En variante, le catalyseur peut être présent sous la forme de particules dont une partie au moins est à l'état fluidisé par un courant liquide ou par agitation mécanique ou par un gaz. Lorsqu'on utilise un courant liquide, il est recommandé de prévoir une zone de dégagement surmontant le lit fluide pour arrêter les particules de catalyseur qui sont en mouvement et/ou de prévoir un filtre à la sortie du réacteur.

L'installation peut évidemment comprendre plus de deux réacteurs connectés en série. Dans ce cas, le premier réacteur de la série est alimenté avec

l'oléfine, le composé peroxydé, le solvant (et éventuellement une fraction du milieu obtenu en pied de la colonne à distiller correspondant à ce réacteur) et chaque réacteur ultérieur est alimenté avec l'oléfine, le solde du milieu provenant du réacteur précédent de la série et éventuellement du composé peroxydé frais.

5 On utilise de préférence 3 réacteurs en série.

Dans le procédé selon l'invention, on utilise de préférence des réacteurs de dimension identique. Ceci permet de permuter la fonction des réacteurs lorsque le catalyseur désactivé d'un réacteur est remplacé par du catalyseur frais ou régénéré sans perturber le fonctionnement de l'installation (fonctionnement dit "en carrousel").

10 Dans une première forme de réalisation du procédé selon l'invention, non seulement le premier réacteur de la série mais chaque réacteur ultérieur de la série est suivi d'une colonne de distillation, appelée dans ce qui suit "distillation ultérieure". Cette distillation ultérieure a la même fonction que la distillation intermédiaire effectuée entre la première et deuxième époxydation. Les conditions des distillations ultérieures sont similaires aux conditions décrites plus haut pour la distillation intermédiaire. Dans cette forme de réalisation, on introduit le milieu sortant de chaque réacteur ultérieur et contenant l'autre partie de l'oxiranne, le solvant, l'oléfine non convertie et, le cas échéant, le composé peroxydé non consommé dans une colonne à distiller ultérieure, on recueille en tête de colonne l'autre partie de l'oxiranne et l'oléfine non convertie, et en pied de colonne le solvant et éventuellement le composé peroxydé non consommé. Dans un procédé continu, il peut être avantageux de recycler le milieu recueilli en pied de la dernière colonne à distiller (et contenant le solvant et éventuellement le composé peroxydé non consommé) dans le premier réacteur. Par exemple, lorsque le procédé est réalisé dans deux réacteurs en série, le milieu recueilli en pied de la deuxième colonne à distiller peut être recyclé dans le premier réacteur.

20 Dans une deuxième forme de réalisation du procédé selon l'invention, on introduit le mélange d'oxiranne et d'oléfine non convertie recueilli en tête de colonne à distiller (première et/ou ultérieure) dans un récipient dans lequel l'oxiranne est séparé de l'oléfine non convertie. Cette oléfine non convertie peut alors être recyclée dans un des réacteurs, de préférence dans le premier réacteur. Le récipient peut contenir un condenseur ou un liquide absorbant ou un solide absorbant ou encore une membrane perméosélective. Les condenseurs  
35 conviennent bien.

Une troisième forme de réalisation du procédé selon l'invention consiste à utiliser le catalyseur sous forme de particules dont une partie au moins se trouve à l'état fluidisé, comme décrit dans la demande de brevet de la demanderesse déposée le même jour que la présente demande de brevet et intitulée "Procédé de fabrication d'oxiranne en présence d'un catalyseur sous forme de particules" (dont le contenu est incorporé par référence). Dans ce cas, il est recommandé de prévoir un filtre à travers duquel passe le milieu sortant du réacteur (premier et/ou ultérieur) avant d'être introduit dans la colonne à distiller (première et/ou ultérieure). Cette forme de réalisation permet d'obtenir une dispersion homogène du catalyseur dans le milieu réactionnel d'époxydation, un bon échange thermique et donc un contrôle aisé de la température de réaction.

Dans une quatrième forme de réalisation du procédé selon l'invention, on soumet le milieu entrant dans la colonne à distiller (première et/ou ultérieure) d'abord à une détente avant d'être introduit dans cette colonne à distiller. Cette forme convient particulièrement bien lorsque l'époxydation est réalisée sous pression ou en présence d'un composé gazeux. Ce composé gazeux peut être l'oléfine même (par exemple le propylène) ou un gaz inerte que l'on introduit dans le milieu réactionnel d'époxydation pour permettre d'entraîner l'oxiranne et de le sortir du réacteur, comme décrit dans la demande de brevet WO 99/48883 de la demanderesse.

Dans une cinquième forme de réalisation du procédé selon l'invention, l'entière quantité du composé peroxydé est introduite dans le premier réacteur, comme décrit dans la demande de brevet de la demanderesse déposée le même jour et intitulée "Procédé de fabrication d'oxiranne au moyen d'un composé peroxydé" (dont le contenu est incorporé par référence). Le ou les réacteurs ultérieurs ne sont donc pas alimentés en composé peroxydé frais mais seulement avec le composé peroxydé qui est présent dans le milieu provenant du réacteur précédent et qui n'a pas été consommé dans ce réacteur précédent. En général, on introduit également de l'eau avec le composé peroxydé dans le premier réacteur. Le fait de ne pas ajouter du composé peroxydé dans le(s) réacteur(s) ultérieur(s) permet de consommer 100 % de la quantité totale de composé peroxydé mise en œuvre sans pour autant diminuer la vitesse de réaction par rapport à un procédé utilisant la même quantité totale de composé peroxydé mais dans lequel chaque réacteur est alimenté en composé peroxydé frais.

Une forme de réalisation préférée du procédé selon l'invention est schématisée dans la figure 1. Dans cette forme préférée, le premier réacteur 1

- 6 -

contient une partie du catalyseur, de préférence en lit fluide 2. Le réacteur 1 est alimenté en une première partie de l'oléfine par le conduit 3 et ensuite par le conduit 4, en composé peroxydé par le conduit 5 en ensuite par le conduit 4, et en solvant par le conduit 4 provenant d'une autre partie de l'installation qui est

5 décrite plus loin. Dans le premier réacteur, la première partie de l'oléfine réagit avec le composé peroxydé en présence du catalyseur pour former une première partie de l'oxiranne. Le milieu sortant du réacteur 1 via le conduit 6 contient le solvant, la première partie de l'oxiranne, le composé peroxydé non consommé et l'oléfine non convertie. Ce milieu passe à travers un filtre 7, et est envoyé via le

10 conduit 8 dans le récipient 9 où il est soumis à une détente. Le milieu est ensuite transporté via le conduit 10 dans une colonne à distiller 11. En tête de cette colonne à distiller 11, on récupère un mélange d'oxiranne et d'oléfine non convertie. Ce mélange est envoyé via le conduit 12 dans un condenseur 13 qui sépare l'oxiranne de l'oléfine non convertie. L'oléfine non convertie est recyclée

15 dans le réacteur 1 via les conduits 14, 3 et 4. La première partie d'oxiranne est recueillie comme produit fini via le conduit 15. En pied de la colonne à distiller 11, on recueille un milieu contenant le solvant, le composé peroxydé non consommé dans le réacteur 1 et éventuellement une partie de l'oléfine non convertie. Ce milieu, dont une partie peut éventuellement être recyclée dans le

20 réacteur 1 via le conduit 30, est transporté via le conduit 16 dans un deuxième réacteur 17 contenant une autre partie du catalyseur, de préférence à l'état d'un lit fluide 18. Le deuxième réacteur 17 est alimenté en une deuxième partie de l'oléfine via le conduit 19. Dans le deuxième réacteur 17, la deuxième partie de l'oléfine réagit avec le composé peroxydé non consommé provenant du premier

25 réacteur en présence du catalyseur 18 pour former une deuxième partie de l'oxiranne. Les conditions dans le deuxième réacteur 17 sont de préférence telles que la totalité du composé peroxydé provenant du premier réacteur soit consommée. Le milieu sortant du réacteur 17 via le conduit 20 contient alors le solvant, la deuxième partie de l'oxiranne et l'oléfine non convertie. Ce milieu

30 passe à travers un filtre 21, et est envoyé via le conduit 22 dans le récipient 23 où il est soumis à une détente. Le milieu est ensuite transporté via le conduit 24 dans une deuxième colonne à distiller 25. En tête de cette colonne à distiller 25, on récupère un mélange de la deuxième partie d'oxiranne et d'oléfine non convertie. Ce mélange est envoyé via le conduit 26 dans un condenseur 27 qui sépare

35 l'oxiranne de l'oléfine non convertie. L'oléfine non convertie est recyclée dans le réacteur 1 via les conduits 28, 14, 3 et 4. La deuxième partie d'oxiranne est

recueillie comme produit fini via le conduit 29. En pied de la colonne à distiller 25, on recueille le solvant qui est recyclé via le conduit 4 dans le premier réacteur 1, et un effluent aqueux qui est évacué via le conduit 31 .

Le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention contient  
5 généralement une zéolite comme élément actif, et de manière préférée, une zéolite au titane. Par zéolite au titane, on entend désigner un solide contenant de la silice qui présente une structure cristalline microporeuse de type zéolite et dans laquelle plusieurs atomes de silicium sont remplacés par des atomes de titane. La zéolite au titane présente avantageusement une structure cristalline de  
10 type ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, MCM-41, ZSM-48. Elle peut aussi présenter une structure cristalline de type zéolite bêta, de préférence exempte d'aluminium. Les zéolites présentant une bande d'absorption infrarouge à environ 950-960  $\text{cm}^{-1}$  conviennent bien. Les zéolites au titane de type silicalite sont préférées. Celles répondant à la formule  $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$  dans laquelle  $x$  est de 0,0001 à 0,5 de  
15 préférence de 0,001 à 0,05, sont performantes. Des matériaux de ce type, connus sous le nom de TS-1, présentent une structure zéolitique cristalline microporeuse analogue à celle de la zéolite ZSM-5.

Le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention se présente  
20 avantageusement sous la forme de particules obtenues par extrusion comme décrit dans la demande de brevet WO 99/28029 de la demanderesse, ou par un procédé en spray comme décrit dans la demande de brevet WO 99/24164 de la demanderesse. Le contenu de ces deux demandes de brevet est incorporé par référence dans celle-ci.

Le solvant mis en œuvre dans le procédé selon l'invention peut être choisi  
25 parmi les alcools aliphatiques saturés, linéaires ou branchés. Le solvant alcoolique contient généralement jusqu'à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone. On peut citer à titre d'exemples le méthanol et l'éthanol. Le méthanol est préféré.

La quantité de solvant mise en œuvre dans le premier réacteur est  
30 généralement d'au moins 25 % en poids du milieu réactionnel liquide présent dans le premier réacteur, en particulier d'au moins 40 % en poids, par exemple d'au moins 50 % en poids. Cette quantité ne dépasse habituellement pas 99 % en poids, en particulier pas 95 % en poids.

Le rapport molaire entre les quantités d'oléfine et de composé peroxydé  
35 engagées dans le procédé selon l'invention est généralement d'au moins 0,1, en particulier d'au moins 0,2, et de préférence d'au moins 0,5. Ce rapport molaire

est le plus souvent d'au plus 100, en particulier d'au plus 50 et de préférence d'au plus 25.

Le procédé selon l'invention peut être continu ou discontinu.

5 Dans le procédé selon l'invention, lorsqu'il est réalisé en continu, le composé peroxydé est généralement mis en œuvre dans le premier réacteur en une quantité d'au moins 0,005 mole par heure et par gramme de catalyseur présent dans le premier réacteur, en particulier, d'au moins 0,01 mole. La quantité de composé peroxydé est habituellement inférieure ou égale à 25 moles et, en particulier, inférieure ou égale à 10 moles. Une préférence est montrée  
10 pour une quantité de composé peroxydé supérieure ou égale à 0,03 mole et inférieure ou égale à 2,5 mole.

Dans le procédé selon l'invention le composé peroxydé est avantageusement mis en œuvre sous forme d'une solution aqueuse. En général, la solution aqueuse contient au moins 2 % en poids de composé peroxydé, en particulier au  
15 moins 5 % en poids. Elle contient le plus souvent au maximum 90 % en poids de composé peroxydé, en particulier 70 % en poids.

La température de la réaction entre l'oléfine et le composé peroxydé peut varier de 10 à 125 °C. Dans une variante avantageuse telle que décrite dans la  
20 demande de brevet EP99/08703 de la demanderesse, elle est supérieure à 35 °C pour remédier à la désactivation progressive du catalyseur. La température peut être supérieure ou égale à 40 °C et de préférence supérieure ou égale à 45 °C. Une température supérieure ou égale à 50 °C est tout particulièrement préférée. La température de réaction est de préférence inférieure à 100 °C.

Dans le procédé selon l'invention, la réaction entre l'oléfine et le composé  
25 peroxydé peut avoir lieu à pression atmosphérique. Elle peut également se dérouler sous pression. Généralement, cette pression n'excède pas 40 bar. Une pression de 20 bar convient bien en pratique.

Les composés peroxydés qui peuvent être utilisés dans le procédé selon l'invention sont les composés peroxydés contenant une ou plusieurs fonctions  
30 peroxyde (-OOH) qui peuvent libérer de l'oxygène actif et capables d'effectuer une époxydation. Le peroxyde d'hydrogène et les composés peroxydés qui peuvent produire du peroxyde d'hydrogène dans les conditions de la réaction d'époxydation conviennent bien. Le peroxyde d'hydrogène est préféré.

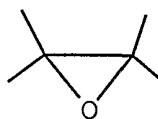
Lorsqu'on utilise du peroxyde d'hydrogène, il peut être intéressant de  
35 mettre en œuvre dans le procédé selon l'invention une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à l'état brut, c'est-à-dire non épurée. Par exemple, on peut

mettre en œuvre une solution obtenue par simple extraction avec de l'eau substantiellement pure du mélange issu de l'oxydation d'au moins une alkylanthrahydroquinone (procédé appelé "procédé AO auto-oxydation") sans traitement ultérieur de lavage et/ou de purification. Ces solutions brutes de peroxyde d'hydrogène contiennent généralement de 0,001 à 10 g/l d'impuretés organiques exprimées en COT (Carbone Organique Total). Elles contiennent habituellement des cations métalliques (tels que des métaux alcalins ou alcalino-terreux, comme le sodium) et des anions (tels que les phosphates, nitrates) en des teneurs de 0,01 à 10 g/l.

10 Dans une variante du procédé, on peut mettre en œuvre une solution de peroxyde d'hydrogène produite par synthèse directe à partir d'oxygène et d'hydrogène en présence de méthanol.

L'oxiranne qui peut être préparé par le procédé selon l'invention est un composé organique comprenant un groupement répondant à la formule générale :

15



L'oxiranne contient généralement de 2 à 10 atomes de carbone, de préférence de 3 à 6 atomes de carbone. Les oxirannes qui peuvent être préparés de manière avantageuse par le procédé selon l'invention sont le 1,2-époxypropane et le 1,2-époxy-3-chloropropane. L'oxiranne préféré est le 1,2-époxypropane.

20 Les oléfines qui conviennent bien dans le procédé selon l'invention contiennent généralement de 2 à 10 atomes de carbone et de manière préférée, 3 à 6 atomes de carbone. Le propylène, le butylène et le chlorure d'allyle conviennent bien. Le propylène et le chlorure d'allyle sont préférés. Le propylène est particulièrement préféré.

Dans le procédé selon l'invention il peut s'avérer intéressant de contrôler le pH de la phase liquide. Par exemple, il peut être intéressant de maintenir le pH de la phase liquide lors de la réaction entre l'oléfine et le composé peroxydé à une valeur de 4,8 à 6,5, par exemple par addition d'une base (hydroxyde de sodium) au milieu d'époxydation, comme recommandé dans la demande de brevet WO 99/48882 de la demanderesse (dont le contenu est incorporé par référence dans la présente demande de brevet). Cette base peut être introduite dans un seul réacteur (par exemple, le premier réacteur) ou dans plusieurs réacteurs. Elle est de préférence introduite dans chaque réacteur.

30

35

La réaction entre l'oléfine et le composé peroxydé peut s'effectuer en présence d'un sel tel que le chlorure de sodium, comme décrit dans la demande de brevet WO EP99/08703 de la demanderesse (dont le contenu est incorporé par référence dans la présente demande de brevet). Ce sel peut être introduit dans un  
5 seul réacteur (par exemple, le premier réacteur) ou dans plusieurs réacteurs. Il est de préférence introduit dans chaque réacteur.

Il peut être avantageux d'introduire l'oléfine à l'état dilué dans un ou plusieurs alcanes. Par exemple, on peut introduire dans les réacteurs d'époxydation un fluide contenant l'oléfine et également au moins 10 % (en particulier  
10 20 %, par exemple au moins 30 %) en volume d'un ou plusieurs alcanes. Par exemple, dans le cas du propylène, celui-ci peut être mélangé avec au moins 10 % en volume de propane lorsqu'on introduit dans le réacteur le propylène non converti recyclé. Il peut également s'agir d'une source de propylène incomplètement épurée en propane.

15 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Les exemples 1 et 2 ont été calculés au moyen du logiciel ASPEN PLUS® de la société ASPEN TECHNOLOGY INC. à l'aide des paramètres cinétiques de la réaction déterminés sur base des essais expérimentaux décrits et des équilibres  
20 liquide-vapeur disponibles dans la littérature.

#### Exemple comparatif 1

Dans cet exemple, la synthèse de l'oxyde de propylène est effectuée dans 2 réacteurs en série sans séparation intermédiaire de l'oxyde de propylène formé  
25 au premier réacteur.

326.5 kmol/h de peroxyde d'hydrogène accompagné de 1100 kmol/h d'eau sont mélangés à 1500 kmol/h de méthanol et à 250 kmol/h de propylène sous une pression suffisante pour solubiliser tout le propylène à la température de réaction. Le mélange réactionnel est introduit en continu à 70°C dans un réacteur  
30 méthodique contenant 600 kg de catalyseur.

L'effluent du réacteur est mélangé à 200 kmol/h de propylène à une pression suffisante pour solubiliser l'entièreté du propylène à la température de réaction et introduit en continu à 70°C dans un second réacteur méthodique contenant 600 kg de catalyseur.

35 L'effluent du second réacteur contient 2.3 kmol/h de peroxyde d'hydrogène non converti, 243.9 kmol/h d'oxyde de propylène et 77.4 kmol/h de

sous-produits (methoxypropanol et propanediol principalement) ; le rendement en C3 atteint 74.7% pour un taux de conversion du peroxyde d'hydrogène de 99.3%.

5            Exemple 2 (conforme à l'invention)

Dans cet exemple, la synthèse de l'oxyde de propylène est effectuée dans 2 réacteurs en série avec séparation intermédiaire de l'oxyde de propylène formé au premier réacteur.

326.5 kmol/h de peroxyde d'hydrogène accompagné de 1100 kmol/h d'eau  
10 sont mélangés à 1500 kmol/h de méthanol et à 250 kmol/h de propylène sous une pression suffisante pour solubiliser tout le propylène à la température de réaction. Le mélange réactionnel est introduit en continu à 70°C dans un réacteur méthodique contenant 600 kg de catalyseur.

L'effluent du réacteur est dirigé vers une colonne de rectification contenant  
15 50 plateaux théoriques (y compris condenseur et bouilleur) ; l'alimentation est effectuée au niveau du 10<sup>ème</sup> plateau théorique (compté à partir du condenseur) ; la colonne est opérée à 1.1 bar absolu (pression de tête de colonne) ; la température de tête de colonne est maintenue à 40°C (distillat partiellement vaporisé) ; le taux de reflux molaire est fixé à 1 ; le débit de distillat est ajusté de  
20 façon à récupérer en tête de colonne 95% de l'oxyde de propylène présent dans l'alimentation de la colonne.

Le mélange soutiré en pied de colonne, appauvri en oxyde de propylène, est mélangé à 200 kmol/h de propylène à une pression suffisante pour solubiliser l'entière du propylène à la température de réaction et introduit en continu à  
25 70°C dans un second réacteur méthodique contenant 600 kg de catalyseur.

L'effluent du second réacteur contient 0.5 kmol/h de peroxyde d'hydrogène non converti, 85.9 kmol/h d'oxyde de propylène et 68.5 kmol/h de sous-produits (methoxypropanol et propanediol principalement) ; le distillat de la colonne contient 168.8 kmol/h d'oxyde de propylène ; le rendement en C3 atteint  
30 78.0% pour un taux de conversion du peroxyde d'hydrogène de 99.9%.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication d'oxiranne par réaction d'une oléfine avec un composé peroxydé en présence d'un catalyseur et d'un solvant dans au moins deux réacteurs disposés en série dont chacun contient une partie du catalyseur, selon lequel on introduit dans un premier réacteur une première partie de l'oléfine, le solvant et le composé peroxydé, on y effectue une époxydation de la première partie de l'oléfine pour former une première partie de l'oxiranne, on soutire de ce réacteur un milieu comprenant la première partie d'oxiranne formé, le solvant, l'oléfine non convertie et, le cas échéant, le composé peroxydé non consommé, on introduit le milieu dans une colonne à distiller, on recueille en tête de colonne la majeure partie de l'oxiranne formé et de l'oléfine non convertie, on recueille en pied de colonne le milieu appauvri en oxiranne contenant, le cas échéant, le composé peroxydé non consommé, on introduit dans un réacteur ultérieur le milieu appauvri en oxiranne et une autre partie de l'oléfine et éventuellement une autre partie du composé peroxydé, on y effectue une époxydation de l'autre partie de l'oléfine pour former une autre partie de l'oxiranne, et on recueille l'autre partie de l'oxiranne ainsi formé.

2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel on introduit le milieu sortant du réacteur ultérieur et contenant l'autre partie de l'oxiranne, le solvant, l'oléfine non convertie et éventuellement le composé peroxydé non consommé dans une colonne à distiller ultérieure, on recueille en tête de cette colonne la majeure partie de l'autre partie de l'oxiranne et de l'oléfine non convertie, et en pied de cette colonne le solvant et éventuellement le composé peroxydé non consommé.

3 - Procédé selon la revendication 2, dans lequel le procédé est réalisé dans deux réacteurs disposés en série et dans lequel le milieu recueilli en pied de la deuxième colonne à distiller est recyclé dans le premier réacteur.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le mélange d'oxiranne et d'oléfine non convertie recueilli en tête de colonne à distiller (première et/ou ultérieure) est introduit dans un condenseur dans lequel l'oxiranne est séparé de l'oléfine non convertie que l'on recycle dans un des réacteurs.

- 13 -

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel tous les réacteurs sont de dimension identique.

5 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le catalyseur est présent dans chaque réacteur sous forme de particules dont une partie au moins se trouve à l'état fluidisé.

7 - Procédé selon la revendication 6, dans lequel le milieu sortant du réacteur (premier et/ou ultérieur) passe à travers un filtre avant d'être introduit dans la colonne à distiller (première et/ou ultérieure).

10 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le milieu entrant dans la colonne à distiller (première et/ou ultérieure) est d'abord soumis à une détente avant d'être introduit dans cette colonne à distiller.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'entièreté du composé peroxydé est introduite dans le premier réacteur.

15 10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'oxiranne est l'oxyde de propylène ou l'épichlorhydrine, l'oléfine est le propylène ou le chlorure d'allyle, le composé peroxydé est le peroxyde d'hydrogène, le solvant est le méthanol et le catalyseur contient du TS-1.

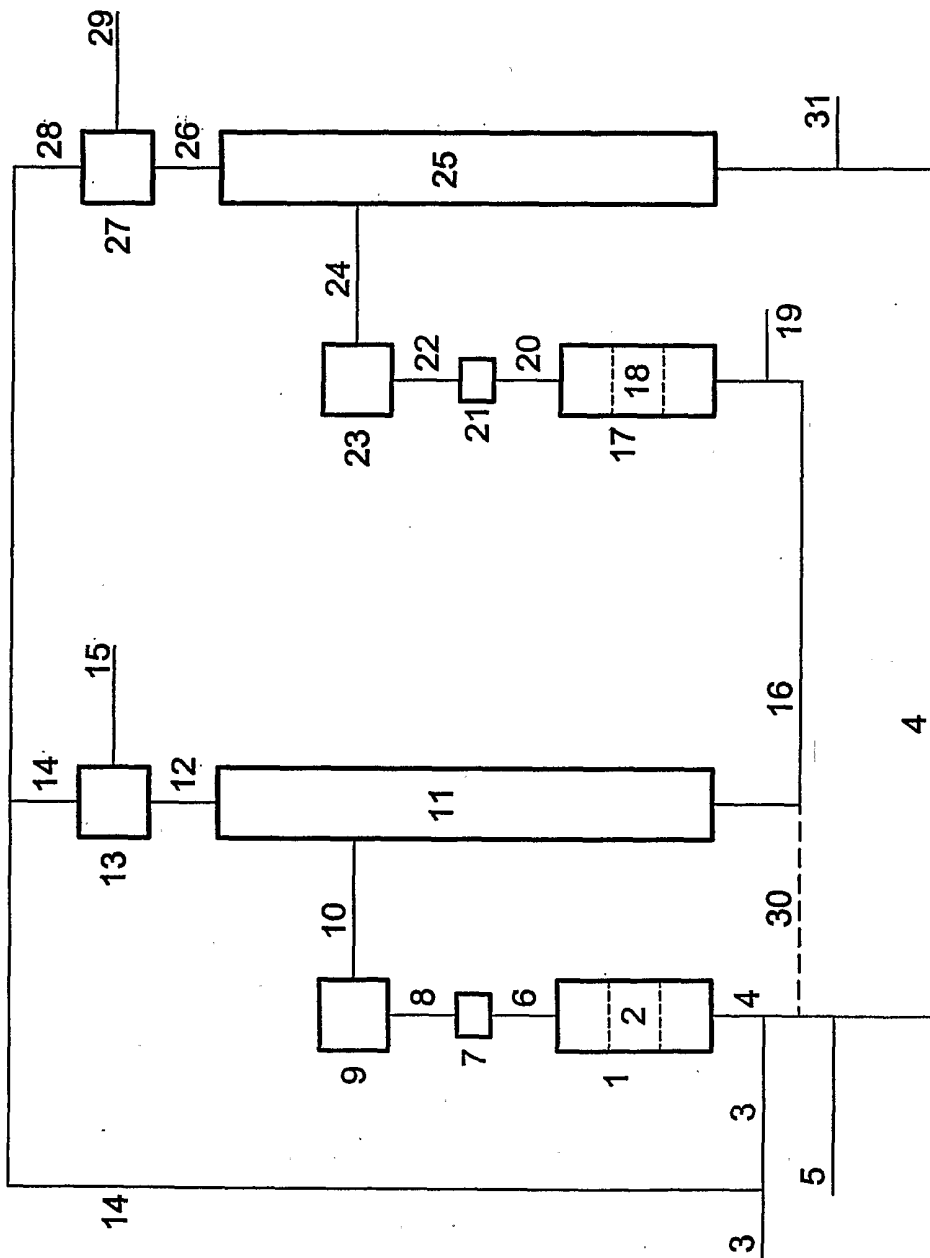


Fig.1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/07271A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07D301/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 32472 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.) 1 July 1999 (1999-07-01) cited in the application the whole document -----	1-10

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 November 2001

Date of mailing of the international search report

08/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/07271

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9932472	A	01-07-1999	US 5849937 A	15-12-1998
			AU 1026099 A	12-07-1999
			BR 9813834 A	21-11-2000
			CN 1282328 T	31-01-2001
			WO 9932472 A1	01-07-1999
			EP 1047681 A1	02-11-2000

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

de Internationale No  
PCI/EP 01/07271

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7 C07D301/12		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C07D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) CHEM ABS Data, EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 99 32472 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.) 1 juillet 1999 (1999-07-01) cité dans la demande le document en entier -----	1-10
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
° Catégories spéciales de documents cités:		
*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
1 novembre 2001	08/11/2001	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Beslier, L

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

de Internationale No  
PCT/EP 01/07271

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9932472 A	01-07-1999	US 5849937 A	15-12-1998
		AU 1026099 A	12-07-1999
		BR 9813834 A	21-11-2000
		CN 1282328 T	31-01-2001
		WO 9932472 A1	01-07-1999
		EP 1047681 A1	02-11-2000
-----			