



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.³: C 07 D 301/12**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑪

637 648

⑫① Numéro de la demande: 4013/79

⑫② Date de dépôt: 27.04.1979

⑫③ Priorité(s): 28.04.1978 FR 78 12627

⑫④ Brevet délivré le: 15.08.1983

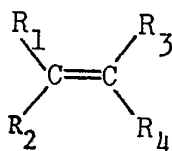
⑫⑤ Fascicule du brevet
publié le: 15.08.1983⑦③ Titulaire(s):
Produits Chimiques Ugine Kuhlmann,
Courbevoie (FR)⑦② Inventeur(s):
Jean-Claude Lecoq, Chaponost (FR)
Jean-Pierre Schirmann, Oullins (FR)
Michèle Pralus, Lyon (FR)⑦④ Mandataire:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel⑤④ **Procédé d'époxydation catalytique des oléfines en présence de dérivés du bore.**

⑤⑦ On fait agir le peroxyde d'hydrogène sur une oléfine, dans un solvant, entre 120 et 200°C, en présence d'un catalyseur consistant en bore ou en un dérivé du bore. Ce catalyseur a une longue durée de vie et, au contraire des procédés déjà connus, rend superflue l'élimination de l'eau formée durant la réaction. On obtient ainsi les oxydes d'oléfines avec une haute sélectivité et un bon rendement.

REVENDECATIONS

1. Procédé d'époxydation catalytique des oléfines au moyen du peroxyde d'hydrogène, caractérisé en ce que l'on met en contact une oléfine et du peroxyde d'hydrogène au sein d'un solvant en présence d'une quantité catalytique de bore ou d'un dérivé minéral ou organique du bore ou d'un mélange de ceux-ci, à une température comprise entre 120 et 200°C, sans procéder à l'élimination de l'eau produite en même temps que l'époxyde.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les oléfines soumises à l'époxydation répondent à la formule générale:



dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent chacun soit un atome d'hydrogène, soit un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone, soit un radical cycloalkyle ramifié ou non ayant de 3 à 12 atomes de carbone, soit un radical hydrocarboné ayant de 6 à 12 atomes de carbone et comprenant un cycle benzénique substitué ou non par des groupements alkyles; ou bien R_1 et R_2 ou R_3 et R_4 représentent ensemble un groupe alkylène linéaire ou ramifié ayant de 3 à 11 atomes de carbone; ou bien R_1 et R_3 ou R_2 et R_4 représentent ensemble un groupement alkylène linéaire ou ramifié ayant de 1 à 10 atomes de carbone, les radicaux R_1 , R_2 , R_3 et R_4 étant non substitués ou substitués.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel l'oléfine est le propylène.

4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les dérivés du bore, utilisés comme catalyseurs, sont les oxydes de bore B_2O_3 , B_2O_5 et B_4O_7 , les oxyacides du bore tels que l'acide orthoborique H_3BO_3 , l'acide métaborique $(HBO_2)_3$, l'acide tétraborique $H_2B_4O_7$, ainsi que leurs esters, les hétéropolyacides tels que l'acide borotungstique, les halogénures de bore.

5. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le dérivé du bore utilisé comme catalyseur est utilisé à raison de 0,0001 à 1 atome-gramme de bore par mole de peroxyde d'hydrogène.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel on utilise comme solvant un solvant organique dans lequel le peroxyde d'hydrogène est miscible en toutes proportions.

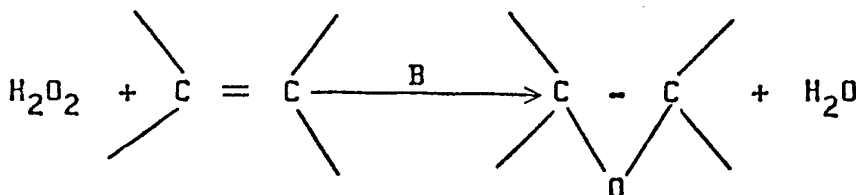
7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le solvant organique est un alcool, un polyol, un ester ou un étheroxyde linéaire ou cyclique.

8. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le solvant organique est le dioxanne.

9. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le peroxyde d'hydrogène est utilisé sous forme de solutions aqueuses titrant plus de 70% en poids.

10. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le peroxyde d'hydrogène est utilisé sous la forme d'une solution anhydre de peroxyde d'hydrogène dans un solvant organique.

La présente invention concerne un nouveau procédé d'époxydation catalytique des oléfines par le peroxyde d'hydrogène en présence de dérivés du bore à une température comprise entre 120 et 200°C sans éliminer l'eau du milieu réactionnel, selon la réaction:



Les époxydes constituent une classe de composés dont l'importance industrielle se mesure tant par les tonnages produits que par la diversité des applications dans le domaine des uréthanes, des glycols, des agents tensio-actifs, des plastifiants et de nombreux autres dérivés.

Les deux procédés actuellement mis en œuvre dans l'industrie sont de moins en moins adaptés à notre époque tant sur le plan économique que sur le plan écologique.

Le procédé le plus ancien, dit à la chlorhydrine, consiste à faire réagir une oléfine avec le chlore en milieu alcalin. Les rendements sur le chlore sont peu satisfaisants. Ce procédé donne lieu à la formation simultanée de quantités considérables de sous-produits chlorés, tant minéraux qu'organiques, sans possibilité de valorisation. Leur rejet dans la nature pose de tels problèmes que ce procédé paraît devoir être abandonné à plus ou moins brève échéance.

L'autre procédé est plus récent et moins polluant. Il met en jeu l'époxydation catalytique d'une oléfine en milieu anhydre par un hydroperoxyde organique résultant de l'oxydation à l'air d'un hydrocarbure saturé. La production d'époxyde s'accompagne cependant de la formation, en quantité équivalente, voire supérieure, de l'alcool correspondant à l'hydroperoxyde de départ. Sa valorisation est problématique et influe de façon notable sur l'économie du procédé.

On a donc recherché depuis longtemps de nouvelles voies d'accès aux oxydes d'oléfines, plus directes, plus sélectives et surtout permettant de s'affranchir du problème des sous-produits.

C'est ainsi que l'époxydation des oléfines par l'oxygène moléculaire a fait l'objet de très nombreuses recherches. Mais il est bien connu qu'à ce jour seul l'éthylène peut être époxydé avec de bons rendements sur des catalyseurs à base d'argent, tandis que cette technique manque totalement de sélectivité lorsqu'elle est appliquée à d'autres oléfines.

Le peroxyde d'hydrogène constitue en principe un réactif de choix, en raison même de sa nature d'oxydant non polluant. Cependant sa réactivité vis-à-vis des oléfines est faible, sinon nulle, en l'absence d'un agent d'activation permettant d'engendrer *in situ* un percomposé plus actif. On a ainsi proposé différents procédés d'époxydation mettant en jeu, par exemple, des peracides organiques tels que les acides performique, peracétique ou encore perpropionique, comme dans le brevet belge N° 636068 du 30 janvier 1976. Toutefois, en raison même de l'instabilité des époxydes en milieu acide, de tels procédés sont particulièrement difficiles à mettre en œuvre.

On a décrit aussi divers procédés catalytiques qui ont l'avantage sur les précédents de ne pas mettre en jeu des percomposés dont la synthèse vient alourdir le processus d'obtention d'époxydes. C'est ainsi que l'on a proposé l'utilisation en milieu aqueux ou hydroalcoolique d'oxydes ou d'oxyacides dérivés de métaux de transition tels que le molybdène, le tungstène, le vanadium, le titane, etc. Ces procédés ne sont pas non plus satisfaisants, car on obtient non pas l'époxyde désiré, mais essentiellement le glycol correspondant ou des mélanges de produits d'ouverture du cycle oxiranne.

L'utilisation de complexes peroxy de certains de ces métaux de transition a été proposée, par exemple, dans le brevet français N° 2082811 du 26 mars 1970. Ces complexes constituent en eux-mêmes de bons agents d'époxydation, mais leur régénération *in situ* est si difficile qu'aucune réalisation industrielle n'est envisageable économiquement.

Le brevet belge N° 638953 du 26 février 1976 décrit l'emploi de dérivés de l'arsenic comme catalyseur d'époxydation par le peroxyde d'hydrogène. Un tel procédé présente cependant le désavantage de mettre en jeu un élément toxique: l'arsenic, et de nécessiter l'emploi de peroxyde d'hydrogène très concentré pour atteindre de bons rendements, ce qui, tant sur le plan économique que sur le plan de la sécurité, pose de sérieux problèmes.

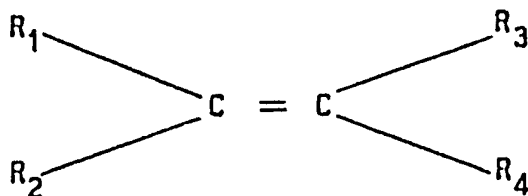
La titulaire a déjà décrit dans plusieurs demandes de brevets de nouveaux procédés d'époxydation par le peroxyde d'hydrogène permettant d'éviter tous les inconvénients cités précédemment, procédés se caractérisant par une haute sélectivité et une très grande simplicité de mise en œuvre; ils consistent à mettre en contact une oléfine et du peroxyde d'hydrogène au sein d'un solvant organique en présence d'une quantité catalytique d'un dérivé d'un métal de transition des groupes IVA, VA, VIA de la classification périodique des éléments (demande de brevet français N° 76.35668 du 26 novembre 1976) ou d'un dérivé de l'arsenic (demande de brevet français N° 77.02747 du 1^{er} février 1977) ou encore d'un dérivé du bore (demandes de brevets français N°s 77.02748 du 1^{er} février 1977 et 77.32584 du 28 octobre 1977), dans des conditions telles que l'on procède à une élimination continue de l'eau formée au cours de la réaction et apportée par le peroxyde d'hydrogène lorsque ce dernier est utilisé sous la forme d'une solution aqueuse dans un domaine de températures compris entre 0 et 120°C.

Poursuivant ses travaux dans ce domaine, la titulaire vient de découvrir que l'on pouvait également obtenir les oxydes d'oléfines avec une haute sélectivité et de très bons rendements selon un procédé particulièrement simple et qui met en œuvre un catalyseur de très longue durée de vie à base de bore, sans qu'il soit nécessaire d'éliminer l'eau formée au cours de la réaction.

Le procédé selon l'invention est un procédé catalytique réalisé en phase liquide et qui consiste à mettre en contact une oléfine et du peroxyde d'hydrogène au sein d'un solvant en présence d'une quantité catalytique de bore ou d'un dérivé minéral ou organique du bore ou d'un mélange de ceux-ci, à une température comprise entre 120 et 200°C, sans procéder à l'élimination de l'eau produite en même temps que l'époxyde.

Un tel procédé est particulièrement intéressant dans le cas des oléfines légères telles que l'éthylène, le propylène, les butènes.

Les oléfines utilisables dans le procédé selon l'invention répondent à la formule générale:



dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent chacun soit un atome d'hydrogène, soit un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone, soit un radical cycloalkyle ramifié ou non ayant de 3 à 12 atomes de carbone, soit un radical hydrocarboné ayant de 6 à 12 atomes de carbone et comprenant un cycle benzénique substitué ou non par des groupements alkyles; ou bien R_1 et R_2 ou R_3 et R_4 représentent ensemble un groupe alkylène linéaire ou ramifié ayant de 3 à 11 atomes de carbone; ou bien R_1 et R_3 ou R_2 et R_4 représentent ensemble un groupement alkylène linéaire ou ramifié ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Les radicaux R_1 , R_2 , R_3 et R_4 peuvent être éventuellement substitués par des substituants stables dans le milieu réactionnel, tels

que les atomes de chlore, fluor, brome, iode, les groupes hydroxy, nitro, méthoxy, alcoxy, amino, carbonyle, acide, ester, amide, nitrile. On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant des polyoléfines telles que les diènes, triènes, etc., conjugués ou non.

Les composés insaturés qui peuvent être époxydés par le procédé selon l'invention comprennent à titre d'exemples non limitatifs l'éthylène, le propylène, les butènes, le butadiène, les pentènes, l'hexène-1, l'hexène-3, l'heptène-1, l'octène-1, le diisobutylène, le nonène-1, le limonène, le pinène, le myrcène, le camphène, l'undécène-1, le dodécène-1, le tridécène-1, le tétradécène-1, le pentadécène-1, l'hexadécène-1, l'heptadécène-1, l'octadécène-1, le nonadécène-1, l'écicosène-1, les trimères et tétramères du propylène, les polybutadiènes, le styrène, l' α -méthylstyrène, le divinylbenzène, l'indène, le stilbène, le cyclopentène, le cyclohexène, le cycloheptène, le cyclooctène, le cyclooctadiène, le cyclododécène, le cyclo-dodécatène, le dicyclopentadiène, le méthylénecyclopropane, le méthylénecyclopentane, le méthylénecyclohexane, le vinylcyclohexène, la méthylallylcétone, le chlorure d'allyle, le bromure d'allyle, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide vinylacétique, le chlorure de crotyle, le chlorure de méthallyle, les dichlorobutènes, l'alcool allylique, le carbonate d'allyle, l'acétate d'allyle, les acrylates et méthacrylates d'alkyle, le maléate de diallyle, le phthalate de diallyle, les glycidés insaturés tels que l'huile de soja, l'huile de tournesol, l'huile de maïs, l'huile de coton, l'huile d'olive, l'huile de ricin, l'huile de foie de morue, l'huile d'arachide, le tallöl, l'huile de suif et l'huile de lin, les acides gras insaturés tels que les acides oléique, linoléique, balidique, érucique, oléostéarique, myristoléique, palmitoléique, licanique, ricinoléique, arachidonique, etc., ainsi que leurs esters.

Le catalyseur mis en œuvre dans le cadre de la présente invention est notamment un composé à base de bore ou un mélange de composés à base de bore qui peuvent être engagés dans la réaction soit sous forme minérale, soit sous forme organique.

Le bore peut être introduit dans le système réactionnel sous toute forme économiquement disponible; par exemple sous forme de trioxyde de bore ou d'acide borique, mais aussi sous toute forme qui peut être transformée *in situ* dans les conditions de la réaction en un composé catalytiquement actif.

A titre d'exemples de composés du bore utilisables, on peut citer les oxydes de bore B_2O_2 , B_2O_3 et B_4O_5 , les oxyacides du bore tels que l'acide orthoborique H_3BO_3 , l'acide métaborique $(HBO_2)_3$, l'acide tétraborique $H_2B_4O_7$, ainsi que leurs esters, les hétéropolyacides tels que l'acide borotungstique, les halogénures de bore.

Les esters des oxyacides du bore, qui peuvent être considérés comme une combinaison de dérivés minéraux et organiques, peuvent également servir de milieu réactionnel dans lequel on dissout l'oléfine pour réaliser la réaction d'époxydation. Dans ce cas, l'ester sert à la fois de solvant et de catalyseur.

En vue de réaliser le procédé selon l'invention, il est en effet souhaitable que le milieu réactionnel soit tel que l'oléfine et la solution de peroxyde d'hydrogène soient entièrement solubles dans les conditions de la réaction. En d'autres termes, le milieu ne doit comporter qu'une seule phase liquide. De plus, il doit être aussi inerte que possible vis-à-vis des réactifs et de l'époxyde formé. La réaction peut être réalisée dans certains cas en mettant en contact les réactifs, c'est-à-dire l'oléfine et le peroxyde d'hydrogène, en l'absence de solvant. Il est alors nécessaire d'opérer avec un rapport molaire oléfine/ H_2O_2 suffisamment élevé, pour des raisons évidentes de sécurité, et plus particulièrement compris entre 2 et 200. Habituellement, on préfère opérer au sein d'un solvant ou d'un mélange de solvants organiques inertes, comme par exemple les alcools primaires, secondaires ou tertiaires ayant de 1 à 6 atomes de carbone, tels que le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le butanol-1, le butanol-2, le tertibutanol, l'alcool amylique, l'alcool isoamylique, l'alcool tertioamylique, le cyclohexanol, l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le glycérol, etc., les étheroxydes tels que l'éther éthylique, l'isopropyléther, le dioxanne, le tétrahydrofuranne, les oligomères de l'oxyde d'éthylène, de l'oxyde de propylène et leurs

éthers comme le diméthoxydiéthylèneglycol, le diéthoxyéthylèneglycol, le diglyme, etc., les esters comme les formiates ou les acétates des alcools ou des glycols usuels. D'autres solvants appropriés sont le diméthylformamide, le nitrométhane, les phosphates de triéthyle, de triocyle, d'éthylhexyle.

Le mode opératoire utilisé pour époxyder les composés oléfiniques suivant le procédé de l'invention consiste à faire réagir le peroxyde d'hydrogène et l'oléfine en présence du catalyseur dans un solvant. La température à laquelle est réalisée la réaction est comprise entre 120 et 200°C et, de préférence, entre 120 et 150°C. Selon la température choisie et le système réactionnel mis en œuvre (oléfine et solvant), la pression peut varier entre 1 et 200 bar.

Le choix de la température de réaction dépend de la stabilité du peroxyde d'hydrogène dans le milieu réactionnel choisi. Puisque l'on opère à haute température (120-200°C), il est préférable d'opter pour un milieu acide. Toutefois, en raison de l'instabilité des époxydes dans ce type de milieu, il est avantageux d'introduire dans le milieu un composé organique ou minéral servant de tampon tel qu'une amine tertiaire, la pyridine, les phosphates et acétates alcalins.

La durée de la réaction dépend de la nature du catalyseur utilisé, du solvant et de l'oléfine engagée. Elle peut aller de quelques minutes à 100 h et plus. Les réactifs peuvent être engagés en quantités équimoléculaires, mais on peut aussi utiliser un défaut ou un excès molaire de l'un ou l'autre des réactifs. A titre indicatif, on peut engager de 0,1 à 50 mol d'oléfines par mole de peroxyde d'hydrogène, mais on en engage préférentiellement de 1 à 10 mol.

Le catalyseur est utilisé à raison de 0,0001 à 1 atome-gramme de bore par mole de peroxyde d'hydrogène. On préfère cependant un rapport molaire compris entre 0,001 et 0,1 atome-gramme par mole de peroxyde d'hydrogène engagé. Dans le cas où le catalyseur est utilisé comme solvant, il est alors mis en œuvre à raison de 1 à 10 mol par mole de peroxyde d'hydrogène.

La quantité de solvant ou de mélange de solvants est déterminée par la quantité nécessaire pour maintenir une seule phase liquide et éviter tous phénomènes de démixtion. Elle se situe habituellement entre 25 et 55% du volume total du milieu réactionnel.

Les réactifs peuvent être utilisés sous leur forme commerciale habituelle. Le peroxyde d'hydrogène en particulier peut être mis en

œuvre sous la forme d'une solution aqueuse commerciale à 70% en poids de H_2O_2 . Cependant, compte tenu de l'influence néfaste que peut avoir l'eau sur la stabilité de l'époxyde en permettant la formation du glycol correspondant, on préfère utiliser des solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène titrant au moins 70% en poids que l'on dissout préalablement dans le solvant servant de milieu réactionnel pour obtenir une solution hydro-organique ou une solution organique anhydre diluée de peroxyde d'hydrogène.

Les exemples suivants illustrent la présente invention. La sélectivité est définie comme étant le nombre de moles d'époxydes formées par rapport au nombre de moles d'eau oxygénée ayant réagi.

Exemple 1:

Dans un réacteur tubulaire type piston de 1 m de hauteur et de 15 10 mm de diamètre, maintenu à 120°C, on injecte en continu 51,5 g/h de propylène (1,22 mol/h) ainsi que 180 g/h d'une solution de peroxyde d'hydrogène anhydre à 4,9% en poids dans le dioxanne (0,260 mol/h) contenant également 0,9% en poids d'acide orthoborique. La pression dans le réacteur est de 48 bar. A la sortie du réac- 20 teur, on procède en continu à la décompression du mélange réactionnel. La phase gazeuse constituée essentiellement de propylène est lavée à l'eau dans une colonne de lavage pour récupérer l'oxyde de propylène entraîné. La phase liquide est refroidie. L'analyse des produits de la réaction montre qu'il sort du réacteur 0,199 mol/h de peroxyde d'hydrogène et qu'il s'est formé 3,3 g/h d'oxyde de propylène (0,057 mol/h), ce qui correspond à un taux de conversion de l'eau oxygénée de 23% et une sélectivité en oxyde de propylène de 95%.

Exemple 2:

Dans un réacteur en verre équipé d'un agitateur magnétique, on 30 place 112 g d'octène-1 (1 mol), 60 g de diglyme $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$ et 10 g d'une solution à 4,4% en poids d'acide métaborique dans le diglyme. On porte à 120°C puis introduit en 15 min 100 g d'une solution anhydre de peroxyde d'hydrogène dans le diglyme (0,10 mol). Après 1 h de réaction, on dose 35 dans le milieu réactionnel 0,017 mol de peroxyde d'hydrogène et 0,058 mol d'époxyde de l'octène-1, ce qui correspond à un taux de conversion de H_2O_2 de 83% pour une sélectivité en époxyde de 69,9%.