



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1011375A6

NUMERO DE DEPOT : 09700790

Classif. Internat. : C07D B01J

Date de délivrance le : 03 Août 1999

**Le Ministre des Affaires Economiques,**

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 01 Octobre 1997 à 15H25 à l'Office de la Propriété Industrielle

**ARRETE :**

ARTICLE 1.- Il est délivré à : ENICHEM S.p.A.  
piazza della Repubblica 16, I-20124 MILANO(ITALIE)

représenté(e)(s) par : OVERATH Philippe, CABINET BEDE, Place de l'Alma, 3 - B 1200 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PREPARATION D'EPOXYDES OLEFINIQUES.

INVENTEUR(S) : Arca Vittorio, via E.Venturini 154, I-Chioggia (Venezia) (IT); Furlan Piero, via Del Mestre 8, I-Treviso (Venezia) (IT)

PRIORITE(S) 08.10.96 IT ITAMI962073

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 03 Août 1999  
PAR DELEGATION SPECIALE :

  
P. LAURENT  
CONSEILLER ADJOINT

1011375 A<sub>6</sub> 1DESCRIPTION

## PROCEDURE DE PREPARATION D'EPOXYDES OLEFINIQUES

Cette invention concerne une procédure de  
préparation d'époxydes oléfiniques par réaction  
d'oléfines et d'eau oxygénée, ou de composés aptes  
5 à produire de l'eau oxygénée en conditions de  
réaction, en présence d'un catalyseur en titane-  
silicalite, ce dernier étant soumis à un traitement  
thermique préalable.

Les époxydes et les oxydes oléfiniques sont des  
10 intermédiaires utiles à la préparation d'une grande  
variété de composés. Par exemple, les époxydes  
peuvent être utilisés pour la production de  
glycols, de polymères de condensation tels que les  
polyesters, ou pour la préparation intermédiaires  
15 utiles à la synthèse de mousses polyuréthaniques,  
d'élastomères, de scellants ou de produits  
semblables.

De nombreuses procédures sont connues pour la  
préparation d'oxydes oléfiniques. Par exemple, le  
20 brevet EP-100119 décrit une procédure de  
préparation d'époxydes par réaction entre une  
oléfine et l'eau oxygénée, ou un composé apte à  
produire de l'eau oxygénée en conditions de  
réaction, en présence d'un titane-silicalite. Ces

catalyseurs permettent d'obtenir des époxydes avec une sélectivité de haut niveau.

Cependant, bien qu'elle soit faible, l'acidité qui caractérise ces catalyseurs suffit à déclencher des réactions solvolitiques en chaîne sur l'époxyde, avec ouverture du noyau. Il en découle une augmentation des coûts de production, tant à cause de la baisse du rendement qu'à cause de la séparation des sous-produits s'étant formés.

10 Le brevet EP-230949 décrit une procédure de préparation époxydes provenant d'oléfines et d'eau oxygénée. Ce système utilise un titane-silicalite comme catalyseur, avant ou pendant la réaction d'époxydation, avec un agent neutralisant. Parmi 15 les agents neutralisants, le brevet européen mentionne l'emploi de dérivés organiques du silicium de type X-Si (R) ou de substances dérivées de cations du I<sup>e</sup> et II<sup>e</sup> groupe de force basique différente et hydrosolubles.

20 Cette procédure est cependant pénalisée par plusieurs limites découlant, par exemple, de la réactivité de composés organiques du silicium. Après le traitement, une opération de lavage s'impose donc pour éloigner l'excès de silanisant 25 du catalyseur qui, s'il n'est pas quantitatif, peut

aboutir à une phase d'époxydation des réactions indésirables avec les solvants et avec les produits générés par la réaction. Pour ce qui est de l'utilisation de substances basiques du I<sup>e</sup> et II<sup>e</sup> groupe, une limite repose sur leur hydrosolubilité, ce qui oblige à ce que le solvant de réaction contienne, dès le début, une certaine quantité d'eau à même de les solubiliser complètement, si l'on veut effectuer le traitement de neutralisation pendant la réaction.

D'autre part, il est bien connu que la solubilisation physique d'une oléfine dans un solvant organique protique, comme un alcool, diminue proportionnellement avec l'augmentation de la teneur en eau. Ainsi, dans le cas du propylène, quelques pour cent d'eau par rapport au poids de solvant alcoolique, abaissent si radicalement sa solubilité qu'il est indispensable d'adopter une pression sensiblement supérieure à la pression atmosphérique, de façon à maintenir aux valeurs nécessaires la concentration de propylène dissous dans le moyen de réaction.

Or, il a été prouvé qu'il était possible de dépasser les inconvénients mentionnés ci-dessus grâce à la procédure prévue par cette invention qui

se base sur l'emploi d'un catalyseur au titane-silicalite soumis à un traitement thermique préalable.

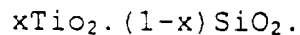
En particulier, il a été remarqué que ce traitement  
5 thermique permettait d'obtenir des catalyseurs à même d'atteindre une sélectivité à époxyde nettement supérieure à celle que l'on peut obtenir avec des catalyseurs tels quels (non traités).

L'objet de cette invention est donc de fournir une  
10 procédure de production d'époxydes par réaction entre une oléfine et de l'eau oxygénée, ou un composé apte à produire de l'époxyde en conditions de réaction, en présence d'un catalyseur au titane-silicalite, ce dernier étant soumis pendant 6  
15 heures à un traitement thermique préalable à une température comprise entre 650 et 1000°C.

De préférence, on a recours à une température comprise entre 700 et 900°C et à une durée allant de 2 à 4 heures. Le traitement thermique peut être  
20 mené dans un four à moufle, à ventilation forcée et en atmosphère contrôlée, chauffé à la température prévue pour le traitement thermique. De cette manière, le catalyseur est soumis tel quel à une augmentation de température soudaine (1-5  
25 secondes), de la température ambiante à celle qui a

été établie pour le traitement. La ventilation forcée assure l'homogénéité de la température sur tous les points du récipient qui contient le catalyseur.

5 Le catalyseur utilisé pour cette invention est choisi parmi ceux qui sont les plus connus sous le terme de titane-silicalite et qui répondent à la formule générale:



10 où x est compris entre 0,0001 et 0,04.

Les titanés-silicalites peuvent être préparés selon la méthode décrite dans le brevet US 4.410.501 qui présente également leurs caractéristiques structurales.

15 Il est également possible d'utiliser des titanés-silicalites dans lesquels une partie du titane est substituée par d'autres matériaux tels que le bore, l'aluminium, le fer et le gallium. Ces titanés-silicalites sont décrits dans les présentations de  
20 brevets européens n° 226.257, 226.258 et 266.825.

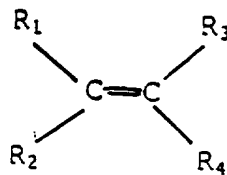
La quantité de catalyseur utilisé au cours de la procédure de cette invention n'est pas critique. Elle est cependant établie de façon à accomplir la réaction d'époxydation le plus rapidement possible.

25 En général, la quantité de catalyseur dépend de la

température de réaction, de la réactivité et de la concentration des oléfines ainsi que de la concentration d'eau oxygénée et du type de solvant. En général, la quantité de catalyseur est comprise  
5 entre 0,1 et 30 g par mole d'oléfine.

Les composés oléfiniques utilisés au cours de la procédure de cette invention peuvent être choisis parmi les composés présentant au moins une liaison double et ils peuvent être aromatiques,  
10 aliphatiques, alcoylo-aromatiques, cycliques, ramifiés ou linéaires. Il doit s'agir de préférence, d'hydrocarbures oléfiniques ayant de 2 à 30 atomes de carbone dans la molécule et contenant au moins une liaison double.

15 Les exemples d'oléfines appropriées pour cette invention ont été choisis parmi ceux de la formule générale (I):



20 où R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, et R<sub>4</sub>, égaux ou différents les uns des autres, peuvent être H, un radical alcoylique présentant un nombre d'atomes de carbone compris de 1 à 20, arylique, alcoylo-arylique avec un nombre  
25 d'atomes de carbone compris entre 7 et 20, cyclo-

alcoylique avec un nombre d'atomes de carbone compris entre 6 et 10, alcoylo-cyclo-alcoylique avec un nombre d'atomes de carbone compris entre 7 et 20. Les radicaux  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , et  $R_4$  peuvent  
5 constituer, deux à deux, des noyaux saturés ou non saturés. Par ailleurs, ces radicaux peuvent contenir des atomes d'halogènes, groupes nitres, nitrile, sulfonés et esters relatifs, carbonyliques, hydroxyliques, carboxyliques,  
10 thioliques, aminés et éthers.

Les oléfines qui peuvent être époxydées avec la procédure de cette invention sont les suivantes: éthylène, polypropylène, chlorure d'allyle, alcool allylique, butènes, pentènes, hexènes,  
15 hepténoctènes-1, 1-tridécène, oxyde de mésityle, isoprène, cyclooctènes, cyclohexènes ou composés bicycliques comme les norbonènes, les pinènes, etc. Les oléfines peuvent porter les substituants mentionnés ci-dessus aussi bien sur les atomes non  
20 saturés que sur des positions différentes.

L'agent oxydant utilisé au cours de la procédure de cette invention est l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) ou un composé qui, dans les conditions d'époxydation, est à même de générer  $H_2O_2$ .

La quantité d'eau oxygénée par rapport à l'oléfine n'est pas critique. Toutefois, il est préférable d'avoir un rapport molaire oléfine/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> compris entre 0,9 et 5,0.

- 5 La réaction d'époxydation peut être conduite par un ou par plusieurs solvants liquides à la température d'époxydation. Généralement, on utilise des solvants de nature polaire tels que les alcools (méthanol, éthanol, alcool isopropylique, alcool t-
- 10 butylique, cyclohexanol, acéto-phénone), esters (tétrahydrofuranne, butyl-ester), hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, hydrocarbures halogénés, esters, glycols ayant un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 6.
- 15 De préférence, on utilise le méthanol ou, parmi les cétones, l'acétone.

La température utilisée lors de la procédure de cette invention est généralement comprise entre 0 et 150°C, de préférence entre 30 et 80°C. La

20 pression avec laquelle on opère est celle qui permet de maintenir l'oléfine en phase liquide à la température préétablie pour la réaction. En général, on a recours à une pression supérieure à la pression atmosphérique lorsque l'on utilise des

25 oléfines gazeuses.

La procédure d'époxydation de cette invention peut être menée en mode discontinu, semi-continu ou, de préférence, continu. Il est possible d'utiliser différents types de réacteur pour la procédure de  
5 cette invention. Par exemple, un réacteur à lit fixe, un réacteur à slurry ou un réacteur à lit fluide. En fonction du type de réacteur, le catalyseur peut être utilisé sous forme de micro-sphères, de granules ou de pastilles de forme et de  
10 façon différentes.

La procédure de cette invention peut également être réalisée en utilisant des méthodes connues. Par exemple, tous les réactifs peuvent être introduits dans la zone de réaction en même temps ou l'un  
15 après l'autre. A la fin de la réaction d'époxydation, les produits peuvent être séparés et récupérés du mélange au moyen de techniques conventionnelles telles que la distillation, la cristallisation, l'extraction liquide-liquide,  
20 steam stripping, etc..

Le catalyseur et les produits non réactifs (oléfine et  $H_2O_2$ ) peuvent être récupérés et réutilisés au cours d'ultérieures étapes d'époxydation.

L'objet des exemples qui suivent est de mieux  
25 illustrer l'invention sans vouloir la limiter. Les

exemples 5, 8 et 11 sont fournis à titre de comparaison.

\*\*\* \*\*

Exemple 1

5 Traitement du catalyseur

100 g de titane-silicalite, préparé selon le brevet européen 100119, sont introduits dans un moufle à ventilation forcée, préchauffé à 900°C, et maintenus dans un courant d'azote à cette  
10 température pendant 2 heures. Le catalyseur traité de la sorte est refroidi à température ambiante et conservé en atmosphère sèche.

Exemple 2

100 g de titane-silicalite, préparé selon le brevet  
15 européen 100119, sont introduits dans un moufle à ventilation forcée, préchauffé à 700°C, et maintenus dans un courant d'azote à cette température pendant 4 heures. Le catalyseur traité de la sorte est refroidi à température ambiante et  
20 conservé en atmosphère sèche.

Exemple 3

Le traitement est mené comme il est indiqué dans l'exemple 1. Cependant, la température est maintenue à 1050°C pendant 5 heures.

25 Exemple 4

500 ml de méthanol et 5 g de titane-silicalite, traité comme il est indiqué dans l'exemple 1, sont chargés dans une autoclave d'acier d'un litre munie d'un agitateur mécanique, à système thermostatique et à contrôle permettant de travailler à pression constante. Après avoir réglé le thermostat du système à 40°C et pressurisé avec du propylène à la pression de 1,5 ata (constante pendant toute la durée de l'essai), on alimente en semi-continu 28,2 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 35,1% (poids/poids) à une vitesse de flux telle que son ajout s'épuise en 15 minutes. L'eau oxygénée résiduelle est déterminée par titrage iodométrique, tandis que les produits de réaction sont analysés par gaz-chromatographie. Après 15 minutes, les résultats obtenus sont les suivants:

- Conversion H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 95,0%
- Sélectivité sur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à époxypropane : 98,1%
- Rendement en sous-produits : 1,4%

#### 20 Exemple 5 (comparaison)

La réaction est menée dans les mêmes conditions opérationnelles que celles de l'exemple 4, mais en utilisant 5 g de titane-silicalite non traité de façon thermique.

L'analyse du prélèvement de réaction effectuée 15 minutes plus tard indique les résultats suivants:

- Conversion  $H_2O_2$  : 94,8%
- Sélectivité sur  $H_2O_2$  à époxypropane : 93,8%
- 5 - Rendement en sous-produits : 4,6%

#### Exemple 6

La réaction est menée dans les mêmes conditions opérationnelles que celles de l'exemple 4, mais en utilisant 5 g de titane-silicalite traité comme  
10 dans l'exemple 2.

L'analyse du prélèvement de réaction effectuée 15 minutes plus tard indique les résultats suivants:

- Conversion  $H_2O_2$  : 95,3%
- Sélectivité sur  $H_2O_2$  à époxypropane : 97,2%
- 15 - Rendement en sous-produits : 2,0%

#### Exemple 7

400 ml de méthanol, 5 g de titane-silicalite, traité comme il est indiqué dans l'exemple 1, et 40 g de chlorure d'allyle sont chargés dans une  
20 autoclave d'acier d'un litre munie d'un agitateur mécanique, à système thermostatique et à contrôle permettant de travailler à pression constante. Après avoir réglé le thermostat du système à 55°C, on alimente en semi-continu 28,2 g de  $H_2O_2$  à 35,1%  
25 (poids/poids) pendant une durée de 15 minutes.

Après 15 minutes de réaction supplémentaires, on prélève un échantillon dont l'analyse gaz-chromatographique donne les résultats suivants:

- Conversion  $H_2O_2$  : 96,9%
- 5 - Sélectivité sur  $H_2O_2$  à époxypropane : 98,2%
- Rendement en sous-produits : 1,1%

#### Exemple 8 (comparaison)

La réaction est menée dans les mêmes conditions opérationnelles que celles de l'exemple 7 mais en  
10 utilisant 5 g de titane-silicalite non traité de façon thermique.

L'analyse du prélèvement de réaction effectuée 15 minutes plus tard indique les résultats suivants:

- Conversion  $H_2O_2$  : 96,3%
- 15 - Sélectivité sur  $H_2O_2$  à époxypropane : 93,8%
- Rendement en sous-produits : 3,3%

#### Exemple 9

La réaction est menée dans les mêmes conditions opérationnelles que celles de l'exemple 4, mais en  
20 utilisant 5 g de titane-silicalite traité comme dans l'exemple 3.

L'analyse du prélèvement de réaction effectuée 15 minutes plus tard indique les résultats suivants:

- Conversion  $H_2O_2$  : 65,1%
- 25 - Sélectivité sur  $H_2O_2$  à époxypropane : 87,1%

- Rendement en sous-produits : 1,8%

Exemple 10

La réaction est menée dans les mêmes conditions  
opérationnelles que celles de l'exemple 7, mais en  
5 utilisant 480 g de méthanol et 40 g de 1-octène.  
Après avoir réglé le thermostat du système à 40°C,  
on ajoute 23,3 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 34,8% (poids/poids)  
pendant une durée de 15 minutes. Après 20 minutes  
de réaction supplémentaires, on obtient les  
10 résultats suivants:

- Conversion H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 92,1%  
- Sélectivité sur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à époxypropane : 97,5%  
- Rendement en sous-produits : 2,0%

Exemple 11 (comparaison)

15 La réaction est menée dans les mêmes conditions  
opérationnelles que celles de l'exemple 10 mais en  
utilisant 5 g de titane-silicalite non traité de  
façon thermique. Après 20 minutes de réaction, on  
obtient les résultats suivants:

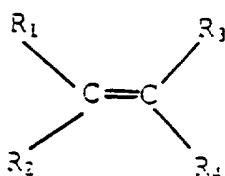
20 - Conversion H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 92,6%  
- Sélectivité sur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à époxypropane : 91,9%  
- Rendement en sous-produits : 5,3%

## REVENDEICATIONS

1. Procédure de préparation d'époxydes oléfiniques par réaction entre une oléfine et de l'eau oxygénée, ou des substances aptes à la produire en conditions de réaction, en présence d'un catalyseur en titane-silicalite et se caractérisant par le fait que ce catalyseur est traité à une température comprise entre 650 et 1000°C.
2. La procédure décrite dans la revendication 1 se caractérise par le fait que le catalyseur est traité à une température comprise entre 700 et 900°C.
3. La procédure décrite dans la revendication 1 se caractérise par le fait que les composés oléfiniques de départ sont choisis parmi les composés organiques aromatiques, aliphatiques, alcoylo-aromatiques, cycliques, ramifiés ou linéaires présentant au moins une liaison double.
4. La procédure décrite dans la revendication 3 se caractérise par le fait que les composés oléfiniques sont choisis parmi les hydrocarbures oléfiniques présentant de 2 à 30

atomes de carbone dans la molécule et contenant au moins une liaison double.

5. La procédure décrite dans la revendication 4 se caractérise par le fait que les composés oléfiniques sont choisis parmi ceux qui présentent la formule générale (I)



- où  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , et  $R_4$ , égaux ou différents les uns des autres, peuvent être H, un radical alcoylique présentant un nombre d'atomes de carbone compris de 1 à 20, arylique, alcoylo-arylique avec un nombre d'atomes de carbone compris entre 7 et 20, cyclo-alcoylique avec un nombre d'atomes de carbone compris entre 6 et 10, alcoylo-cyclo-alcoylique avec un nombre d'atomes de carbone compris entre 7 et 20.
6. La procédure décrite dans la revendication 5 se caractérise par le fait que les radicaux  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , et  $R_4$  peuvent constituer, deux à deux, des noyaux saturés ou non saturés.
7. La procédure décrite dans la revendication 4 se caractérise par le fait que les radicaux  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , et  $R_4$  peuvent contenir des substituants

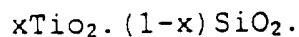
choisis parmi les halogènes, groupes nitres, nitrile, sulfonés et esters relatifs, carbonyliques, hydroxyliques, carboxyliques, thioliqes, aminés et éthers.

5 8. La procédure décrite dans la revendication 1 se caractérise par le fait que la réaction d'époxydation est menée à une température comprise entre 0 et 150°C.

10 9. La procédure décrite dans la revendication 8 se caractérise par le fait que la température est comprise entre 30 et 80°C.

15 10. La procédure décrite dans la revendication 1 se caractérise par le fait que la réaction d'époxydation est menée à une pression comprise entre 0,8 et 100 ata.

20 11. La procédure décrite dans la revendication 1 se caractérise par le fait que le catalyseur qui est utilisé est choisi parmi les titanés-silicalites présentant la formule générale suivante:



où x est compris entre 0,0001 et 0,04.

25 12. La procédure décrite dans la revendication 11 se caractérise par le fait que, dans le titanés-silicalite, une partie du titane est substituée

par des métaux choisis parmi le bore, l'aluminium, le fer et le gallium.

13. La procédure décrite dans la revendication 1 se caractérise par le fait que la réaction d'époxydation est menée dans un ou plusieurs solvants liquides à la température d'époxydation et choisis parmi les alcools, les cétones, les esters, les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, les hydrocarbures halogénés, les esters ou les glycols.
14. La procédure décrite dans la revendication 13 se caractérise par le fait que les alcools sont choisis parmi le méthanol, l'éthanol, l'alcool isopropylique, l'alcool t-butylique, le cyclohexanol. Les cétones sont choisis parmi l'acétone, le méthyl-éthyl-cétone, l'acétophénone et, les esters, entre le tétrahydrofuranne et le butyl-ester.