

(19) **DANMARK**



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT**

(11) **151016 B**



- (21) Patentansøgning nr.: 2384/75
(22) Indleveringsdag: 28 maj 1975
(24) Løbedag: 09 mar 1973
(41) Alm. tilgængelig: 28 maj 1975
(44) Fremlagt: 12 okt 1987
(86) International ansøgning nr.: -
(62) Stamansøgning nr.: 1316/73
(30) Prioritet: 13 mar 1972 US 234301

(51) Int.Cl.⁴ **C 07 D 301/19**

- (71) Ansøger: ***SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.; Haag, NL**
(72) Opfinder: **Harald Peter *Wulff, DE;**

(74) Fuldmægtig: **Plougmann & Vingtoft Patentbureau**

(54) **Fremgangsmåde til fremstilling af oxiranforbindelser ved omsætning af en olefinisk umættet forbindelse med et organisk hydroperoxid i nærværelse af en katalysator**

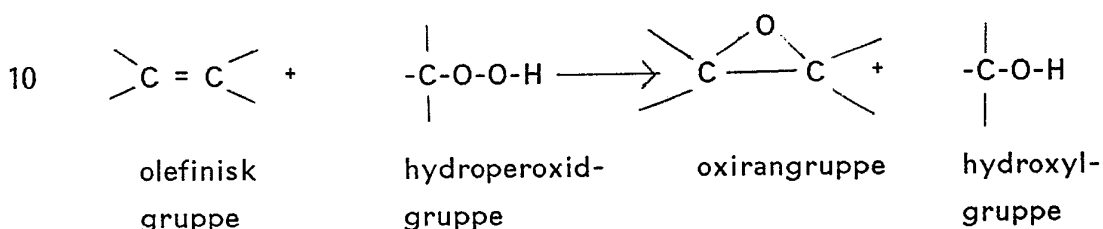
(56) Fremdragne publikationer

DK ans.nr. 4741/71
DK pat.nr. 132544

DK 151016 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af oxiranforbindelser ved omsætning af en olefinisk umættet forbindelse med et organisk hydroperoxid i nærværelse af katalysator, der er fremstillet ved modificering af en fast uorganisk oxygenforbindelse af silicium i kemisk kombination med mindst 0,1 vægtprocent af et oxid eller hydroxid af titan, molybden, vanadium, zirconium eller bor.

Epoxideringen af olefinisk umættede forbindelser med hydroperoxidforbindelser forløber efter følgende generelle reaktionsskema:



De katalysatorer, som er beskrevet i dansk patentansøgning nr. 4741/71, består af en uorganisk oxygenforbindelse af silicium i kemisk kombination med et metaloxid eller -hydroxid, som før brug behandles ved kontakt med et organisk silyleringsmiddel. Ved anvendelse af de faste katalysatorer af metal-siliciumholdigt oxid-typen som beskrevet i den ovenfor anførte patentansøgning kan selektiviteten i forhold til de ønskede olefinepoxider forøges materielt.

Olefinisk umættede forbindelser med fra 2 til 60 carbonatomer kan hensigtsmæssigt anvendes til den anførte epoxidering. Det foretrækkes at anvende alkener med 3-40 carbonatomer, som eventuelt kan være substituerede med en hydroxylgruppe eller et halogenatom, fx propylen, allylalkohol og allylchlorid. Der anvendes fortrinsvis propylen.

Som hydroperoxidforbindelser kan der hensigtsmæssigt anvendes carbonhydrid-hydroperoxider med 3-20 carbonatomer, fx tert.butylhydroperoxid, tert.pentylhydroperoxid og aralkylhydroperoxider, hvor hydroperoxygruppen er bundet til det carbonatom på en alkylsidekæde, som er bundet direkte til en aromatisk ring, fx 1-phenylethyl-1-hydroperoxid og 2-phenylpropyl-2-hydroperoxid (ofte benævnt henholdsvis ethylbenzenhydroperoxid og cumenhydroperoxid).

Oxiranforbindelser er stoffer med kendt anvendelighed, og mange er kemiske handelsvarer, især olefinoxider, fx ethylenoxid og propylenoxid. Propylenoxid kan fx omdannes til værdifulde polymerprodukter ved polymerisation eller copolymerisation.

- 5 Hydroxylforbindelserne, som fremstilles ved denne omsætning, kan, om ønsket, omgøddes til hydroperoxidforbindelsen via påfølgende dehydratisering, hydrogenering og oxidation.

- Katalysatorer bestående af en fast uorganisk oxygenforbindelse af silicium i kemisk kombination med mindst 0,1 vægtprocent af et oxid eller hydroxid af titan, molybden, vanadium, zirconium eller bor viser forbedrede katalytiske egenskaber, når de er behandlet ved kontakt med et organisk silyleringsmiddel. De siliciumholdige faste stoffer har fordelagtigt et gennemsnitligt specifikt overfladeareal på mindst 1 m²/g og fortrinsvis fra 25 m²/g til 800 m²/g. Foretrukne siliciumholdige faste stoffer indeholder mindst 99 vægtprocent siliciumdioxid.
- 10
- 15

- I reglen er de anvendte katalysatorer fremstillet ud fra 0,2 til 50 vægtprocent oxider eller hydroxider af titan, vanadium, bor, molybden og zirconium. Meget velegnede er sådanne katalysatorer, som er fremstillet ud fra 0,5 til 10 vægtprocent af et oxid eller hydroxid af titandioxid på siliciumoxid.
- 20

Katalysatormaterialerne kan også indeholde ikke-interfererende stoffer, især sådanne, som er inerte over for reaktanterne og produkterne, fx mindre mængder af alkalimetallerne eller jordalkalimetallerne.

- Den uorganiske forbindelse, der silyleres, kan være fremstillet ved mange forskellige metoder, som ikke er kritiske for deres virkemåde eller effekt. En særlig velegnet metode består i imprægnering af en siliciumholdig bærer med en egnet metalholdig opløsning efterfulgt af opvarmning.
- 25

- Egnede imprægneringsopløsningsmidler er ikke-basiske oxygenholdige carbonhydrider, som er i det væsentlige inerte ved almindelige betingelser, og som indeholder i almindelighed fra 1 til 12 carbonatomer, fx alkanoler, ketoner, ethere (acycliske og cycliske) og estere.
- 30

Hydroxy- eller oxosubstituerede carbonhydrider med 1-8 carbonatomer foretrækkes. Monofunktionelle alkanoler med 1-8 carbonatomer, fx methanol, ethanol, isopropanol og n-butanol, foretrækkes især. Fortrinsvis fjernes mindst 80 vægtprocent af opløsningsmidlet fra det

5 imprægnerede faste stof før calcinering.

Egnede silyleringsmidler til anvendelse ved den silyleringsbehandling, som er beskrevet i dansk patentansøgning nr. 4741/71, er fx organosilanerne, organosilylaminerne og organosilazanerne. Der fås meget gode resultater ved anvendelse af tetrasubstituerede silaner med 1-3

10 carbonhydrid- og/eller halogensubstituenten, fx dichlordimethylsilan og chlortrimethylsilan.

Det har nu vist sig, at der også kan opnås særdeles gode resultater ved anvendelse af specielle organodisilazaner som silyleringsmidler til metaloxid-på-siliciumdioxid-katalysatorer. Anvendelsen af organodisilazanerne som silyleringsmidler til den katalysator, der anvendes ved

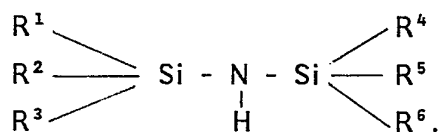
15 fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, er fordelagtig, da der ikke dannes korroderende komponenter, når metaloxid-på-siliciumdioxid-katalysatoren silyleres (hvilket er en ulempe ved anvendelse af chlorsilaner). Desuden har det vist sig, at silylering under anvendelse af organodisilazaner i almindelighed vil finde sted ved lavere

20 temperaturer i sammenligning med silylering under anvendelse af organosilaner. Selektiviteten i forhold til epoxider dannet under anvendelse af en katalysator, som er silyleret med disilazaner, har vist sig at være udmærket.

Opfindelsen bygger på denne erkendelse, og fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at der anvendes en katalysator, der er en fast uorganisk oxygenforbindelse af silicium i kemisk kombination med mindst 0,1 vægtprocent af et oxid eller hydroxid af titan, molybden, vanadium, zirconium eller bor, hvilken forbindelse er

25 behandlet ved kontakt med en organisk disilazan med den almene formel :

30



5 hvor fire eller seks af symbolerne R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 og R^6 betegner en alkylgruppe med 1-4 carbonatomer, idet de eventuelt resterende to symboler hver betegner et hydrogenatom, ved temperaturer i området mellem 100 og 450°C, fortrinsvis i området 100-300°C, idet der eventuelt før silyleringsbehandlingen er foretaget en hydratiseringsbehandling.

10 Det foretrækkes, at der anvendes en disilazan, i hvilken fire eller seks af symbolerne R^1 - R^6 er methylgrupper.

Eksempler på egnede disilazaner er således 1,1,2,2-tetramethyldisilazan og 1,1,1,2,2,2-hexamethyldisilazan. Der kan dog også fx anvendes 1,1,2,2-tetraethyldisilazan. Især foretrækkes hexamethyldisilazan.

15

Ved anvendelse af organodisilazanerne med den ovenfor angivne almene formel, især hexamethyldisilazan, ved relativt lave silyleringstemperaturer kan der fremstilles særdeles aktive og selektive katalysatorer til epoxidering af olefiniske forbindelser med organiske hydroperoxider, hvilket selvfølgelig er teknisk attraktivt. Hensigtsmæssige silyleringstemperaturer ligger mellem 100 og 300°C, især mellem 150 og 250°C, fortrinsvis omkring 200°C. Silyleringen kan udføres chargevis, halvkontinuerligt eller kontinuerligt.

20

Den i dansk patentansøgning nr. 4741/71 beskrevne silylering med chlortrimethylsilan eller dichlordimethylsilan som silyleringsmiddel udføres ved temperaturer over 300°C, fx 325-350°C eller derover, for at fremstille stabile katalysatorer. Det fremgår af eksemplerne i dansk patentansøgning nr. 4741/71, at således behandlede katalysatorer har lang levetid. Det fremgår imidlertid også, at virkningen af katalysatorer, som er silyleret ved lavere temperaturer, hurtigt aftager.

25

30

Ved anvendelse af katalysatorer, som er silyleret ved lavere temperaturer med en organodisilazan, som angivet ovenfor, fås mindst lige så god hydroperoxidomdannelse og epoxidselektivitet som med de nævnte kendte katalysatorer, og katalysatorerne forbliver meget mere aktive og selektive, selv efter en længere tidsperiode (mere end 1000 timer) end de fra den tidligere ansøgning kendte katalysatorer, og de ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse anvendte katalystorer er således mere stabile.

I almindelighed indeholder katalysatorerne før silylering fra 0,2 til 10 vægtprocent af et oxid eller hydroxid af titan, vanadium, bor, molybden eller zirconium, baseret på den samlede katalysator, i kemisk kombination med siliciumdioxid og/eller uorganisk silicat. Særligt velegnede katalysatorer indeholder fra 0,5 til 8 vægtprocent af et oxid eller hydroxid af titan i kemisk kombination med siliciumdioxid.

En særlig foretrukken katalysator består før silylering i det væsentlige af siliciumdioxid, som kemisk kombineres med fra 0,5 til 5 vægtprocent titanoxid.

De katalysatormaterialer, som skal silyleres, kan indeholde ikke-interfererende og/eller katalyse-fremskyndende stoffer. Egnede fremskyndende stoffer er fx alkalimetallerne eller jordalkalimetallerne i form af oxider eller hydroxider. Foretrukne mængder alkalimetaltilsætningsstoffer ligger i området mellem 0,1 og 5 vægtprocent, baseret på den totale katalysatormængde. En velegnet katalysator, som skal silyleres, indeholder i det væsentlige siliciumdioxid i kemisk kombination med 0,5-5 vægtprocent titanoxid og 0,01-5 vægtprocent calcium i form af calciumoxid som promotor.

Den tid, som kræves til silyleringsmidlets omsætning med katalysatoroverfladen, afhænger af den anvendte temperatur. I almindelighed kan anvendes reaktionstider på mellem 0,1 og 48 timer. For organosilazaner er behandlingstider på 0,1-5 timer meget hensigtsmæssige.

Den anvendte mængde silyleringsmiddel kan variere inden for vide grænser. Silyleringsmiddel mængder på fra 1 til 75 vægtprocent, beregnet på hele katalysatormaterialet, er meget velegnede; der

foretrækkes mængder på fra 2 til 50 vægtprocent. Silyleringsbehandlingen kan gentages flere gange. Af driftsøkonomiske grunde foretrækkes i almindelighed en enkelt behandling.

Det har vist sig, at de bedste resultater ofte opnås, når metal/siliciumdioxid-katalysatoren hydratiseres før silyleringen. Hydratiseringen kan udføres ved, at man før silyleringen bringer katalysatoren i kontakt med vand og derpå opvarmer den, eller ved, at man bringer katalysatoren i kontakt med vanddamp ved forhøjede temperaturer, især ved temperaturer over 100°C, fortrinsvis i området 150-450°C i 10 1/2-6 timer. Under anvendelse af organodisilazaner som silyleringsmiddel fås de bedste resultater, når hydratiseringsbehandlingen udføres ved vanddampbehandling ved en temperatur på 300-450°C i 1-6 timer.

15 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen belyses nærmere ved nedenstående eksempel:

EKSEMPEL

En portion på 1480 g kommercielt silicagel (Davison I.D. type siliciumdioxid, 14-30 mesh) bringes i kontakt med en opløsning af 130 g tetraisopropyltitanat og 97 g acetylacetone i 1,25 liter isopropanol. 20 Den imprægnerede silicagel anbringes i et elektrisk opvarmet calcineringsrør og tørres ved en lagtemperatur på 500°C under nitrogenatmosfære. Der gives adgang til luften, og temperaturen hæves til 800°C. Denne temperatur opretholdes i 4 timer til afbrænding af resterende mængder kul og til fuldstændig kemisk forening af siliciumdioxidet og titandioxidet, hvorefter 1183 g af dette materiale rehydratiseres ved kontakt med damp ved 400°C i 3 timer. Dette rehydratiserede materiale afkøles til 200°C og bringes derefter i kontakt med hexamethyldisilazandamp ved 200°C i 1 time, hvorved der fås den silylerede katalysator, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen. 25 30 75 g hexamethyldisilazan optages af katalysatoren.

Den ovenfor beskrevne katalysator samt en lignende katalysator, som imidlertid ikke er behandlet med hexamethyldisilazan, underkastes sammenligningsforsøg som katalysatorer til epoxidering af olefiner. I hvert forsøg bringes en 1 g's prøve af katalysatormassen i kontakt med 17 g octen-1 og 28,6 g af en 12 vægtprocents opløsning af ethylbenzen-hydroperoxid i ethylbenzen i en 100 ml's glasreaktor. Reaktionstemperaturen er 100°C, og reaktionstiden er 1 time. Resultaterne er anført i nedenstående tabel:

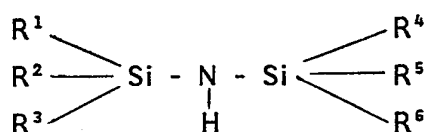
TABEL

10	Katalysator	Hydroperoxidom- dannelse (%)	Epoxidselektivitet (%)
	Usilyleret	95	72
	Silyleret	95	93
15			

De i tabellen anførte data viser klart, at den silylerede katalysator har betydelig højere selektivitet i forhold til det ønskede epoxid.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåde til fremstilling af oxiranforbindelser ved omsætning af en olefinisk umættet forbindelse med et organisk hydroperoxid i nærværelse af en katalysator, der er fremstillet ved modificering af en fast uorganisk oxygenforbindelse af silicium i kemisk kombination med mindst 0,1 vægtprocent af et oxid eller et hydroxid af titan, molybden, vanadium, zirconium eller bor,
- 20 k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes en katalysator, der er en fast uorganisk oxygenforbindelse af silicium i kemisk kombination med mindst 0,1 vægtprocent af et oxid eller hydroxid af titan, molybden, vanadium, zirconium eller bor, hvilken forbindelse er behandlet ved kontakt med en organisk disilazan med den almene formel:
- 25



- 5 hvor fire eller seks af symbolerne R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 og R^6 betegner en alkylgruppe med 1-4 carbonatomer, idet de eventuelt resterende to symboler hver betegner et hydrogenatom, ved temperaturer i området mellem 100 og 450°C, fortrinsvis i området 100-300°C, idet der eventuelt før silyleringsbehandlingen er foretaget en hydratiseringsbehandling.
- 10 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1,
k e n d e t e g n e t ved, at fire eller seks af symbolerne R^1 - R^6 betegner methylgrupper.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1,
k e n d e t e g n e t ved, at den organiske disilazan er hexamethyldisilazan.
- 15 4. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav,
k e n d e t e g n e t ved, at den mængde disilazan, som anvendes ved silyleringsbehandlingen, er i området fra 1 til 75 vægtprocent, beregnet på det samlede katalysatormateriale.
- 20 5. Fremgangsmåde ifølge krav 4,
k e n d e t e g n e t ved, at den mængde disilazan, som anvendes ved silyleringsbehandlingen, er i området fra 2 til 50 vægtprocent, beregnet på det samlede katalysatormateriale.
- 25 6. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav,
k e n d e t e g n e t ved, at silyleringstemperaturen ligger i området mellem 100 og 300°C, fortrinsvis 150-250°C.