



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1011851A3

NUMERO DE DEPOT : 09800231

Classif. Internat. : C07D

Date de délivrance le : 01 Février 2000

---

Le Ministre des Affaires Economiques,

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 24 Mars 1998 à 14H25 à l'Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)  
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : JACQUES Philippe, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE FABRICATION D'UN OXIRANNE.

INVENTEUR(S) : Catinat Jean-Pierre, rue de la Résistance 93, B-7131 Waudrez (BE);  
Strebelle Michel, rue Sombre 84, B-1150 Bruxelles (BE)

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 01 Février 2000  
PAR DELEGATION SPECIALE :

PEIT M.  
Conseiller adjoint

Procédé de fabrication d'un oxiranne

L'invention concerne un procédé de fabrication d'un oxiranne par réaction entre une oléfine et un composé peroxydé en présence d'un catalyseur à base de zéolite. Elle concerne plus particulièrement un procédé de fabrication de 1,2-époxypropane (ou oxyde de propylène) par réaction entre le propylène et le peroxyde d'hydrogène.

Il est connu de fabriquer de l'oxyde de propylène par époxydation de propylène au moyen de peroxyde d'hydrogène et en présence d'un catalyseur de type TS-1, comme décrit par exemple dans la demande de brevet EP 0 230 949. Ce procédé connu présente l'inconvénient de conduire, dans certaines conditions, à des sélectivités et/ou des taux de conversion de peroxyde d'hydrogène trop faibles.

L'invention vise à remédier à cet inconvénient en fournissant un procédé de fabrication d'un oxiranne qui présente une sélectivité élevée et/ou un taux de conversion élevé.

L'invention concerne dès lors un procédé de fabrication d'un oxiranne par réaction entre une oléfine et un composé peroxydé en présence d'un catalyseur à base d'une zéolite et d'un solvant, dans lequel le pH du milieu réactionnel comprenant l'oléfine, le composé peroxydé, le catalyseur, l'oxiranne formé et le solvant est de 4,8 à 6,5.

Une des caractéristiques essentielles de l'invention réside dans le pH. En effet, il a été constaté que l'acidité du catalyseur joue un rôle important dans l'obtention d'un bon compromis entre la sélectivité et le taux de conversion du composé peroxydé. En général, une acidité trop élevée conduit à de mauvais résultats. L'acidité du catalyseur est cependant difficile à contrôler au niveau du catalyseur même car des produits qui affectent l'acidité, à savoir des sous-produits formés lors de l'époxydation et des acides entraînés par le recyclage du catalyseur et du solvant et par l'oléfine non convertie, sont facilement adsorbés sur la surface du catalyseur. En outre, ces produits ne sont pas faciles à éliminer lors de la régénération du catalyseur. Il a maintenant été trouvé que le problème d'acidité du catalyseur peut être résolu en maintenant le pH du milieu réactionnel d'époxydation à une valeur d'au moins 4,8, de préférence d'au moins 5. Le pH ne devrait pas dépasser la valeur de 6,5, de préférence 6. Ceci permet en effet

d'obtenir un bon compromis entre la sélectivité et le taux de conversion du composé peroxydé. De bons résultats sont obtenus lorsque le pH du milieu réactionnel est maintenu de 4,8 à 6,5, de préférence de 5 à 6.

5 Dans le procédé selon l'invention le pH du milieu réactionnel peut être contrôlé par addition d'une base. Cette base peut être choisie parmi les bases solubles dans l'eau. Il peut s'agir de bases fortes. On peut citer à titre d'exemples de bases fortes NaOH, KOH ou des hydroxydes d'ammonium quaternaires de formule générale  $\text{NR}_4^+\text{OH}^-$  (R=alkyle). Il peut également s'agir de bases faibles. Les bases faibles peuvent être inorganiques. On peut citer à titre  
10 d'exemples de bases faibles inorganiques  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{LiHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ . Les bases faibles peuvent aussi être organiques. Des bases faibles organiques qui peuvent convenir sont les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux d'acides carboxyliques contenant de préférence de 1 à 10 atomes de carbone. Les bases faibles donnent  
15 de bons résultats. Les bases faibles organiques sont préférées. L'acétate de sodium convient particulièrement bien.

Les composés peroxydés qui peuvent être utilisés dans le procédé selon l'invention sont les composés peroxydés contenant de l'oxygène actif et capables d'effectuer une époxydation. Le peroxyde d'hydrogène et les composés  
20 peroxydés qui peuvent produire du peroxyde d'hydrogène dans les conditions de la réaction d'époxydation conviennent bien. Le peroxyde d'hydrogène est préféré.

Dans le procédé selon l'invention, le composé peroxydé est généralement mis en oeuvre en une quantité d'au moins 1 mol par kg de milieu réactionnel, en  
25 particulier d'au moins 1,5 mol par kg de milieu réactionnel. La quantité de composé peroxydé est habituellement inférieure ou égale à 5 mol par kg de milieu réactionnel, en particulier inférieure ou égale à 3 mol par kg de milieu réactionnel.

Dans le procédé selon l'invention le composé peroxydé est avantageusement mis en oeuvre sous forme d'une solution aqueuse. En général, la solution  
30 aqueuse contient au moins 10 % en poids de composé peroxydé, en particulier au moins 20 % en poids. Elle contient le plus souvent au maximum 70 % en poids de composé peroxydé, en particulier 50 % en poids.

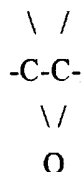
Le procédé selon l'invention est généralement réalisé à une température d'au moins 0 °C, en particulier d'au moins 20 °C. La température est  
35 habituellement inférieure ou égale à 70 °C, en particulier inférieure ou égale à 40 °C.

Les catalyseurs utilisés dans le procédé selon l'invention contiennent une zéolite, à savoir un solide contenant de la silice qui présente une structure cristalline microporeuse. La zéolite est avantageusement exempte d'aluminium. Elle contient de préférence du titane.

5 La zéolite utilisable dans le procédé selon l'invention peut avoir une structure cristalline de type ZSM-5, ZSM-11, MCM-41 ou de type zéolite bêta. Les zéolites de type ZSM-5 conviennent bien. Celles présentant une bande d'adsorption infrarouge à environ  $950-960\text{ cm}^{-1}$  sont préférées.

10 Les zéolites qui conviennent particulièrement bien sont les silicalites au titane. 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 préférence de 0,001 à 0,05 sont performantes. Des matériaux de ce type, connus sous le nom de TS-1 et présentant une structure cristalline de type ZSM-5, donnent des résultats particulièrement favorables.

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



L'oxiranne contient généralement de 2 à 20 atomes de carbone, de préférence de 3 à 10 atomes de carbone. Un oxiranne qui peut être préparé de manière avantageuse par le procédé selon l'invention est le 1,2-époxypropane.

20 Les oléfines qui conviennent bien dans le procédé selon l'invention contiennent de 3 à 10 atomes de carbone. Le propylène est préféré.

Le solvant utilisé dans le procédé selon l'invention présente généralement une miscibilité importante avec l'eau. Des solvants qui donnent de bons résultats sont les dérivés organiques aliphatiques contenant de 1 à 4 atomes de carbone. On peut citer à titre d'exemple le méthanol.

25 Le rapport molaire entre la quantité d'oléfine engagée et la quantité de composé peroxydé est généralement supérieur ou égal à 1, en particulier supérieur ou égal à 1,5. Ce rapport molaire est le plus souvent inférieur ou égal à 20, en particulier inférieur ou égal à 10.

30 Lors d'essais en continu, le rapport molaire entre la quantité d'oléfine engagée et la quantité de solvant est généralement supérieur ou égal à 0,1, de préférence supérieur ou égal à 0,5. Ce rapport molaire est le plus souvent inférieur ou égal à 50, de préférence inférieur ou égal à 10.

Le procédé selon l'invention peut être réalisé en continu. En variante, il peut être réalisé en discontinu.

### Exemples

5 De l'oxyde de propylène a été fabriqué par réaction entre le propylène et le peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur TS-1 et en présence de méthanol. Dans l'exemple 1 donné à titre de comparaison, le pH du milieu réactionnel est maintenu à une valeur inférieure à 4,8. Dans les exemples 2 à 4 conformes à l'invention, le pH du milieu réactionnel est maintenu à un pH de 4,8 à 6,5 par addition d'acétate de sodium.

10 Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 ci-dessous. Les essais ont été réalisés en batch à une température de 35 °C, avec un débit en propylène de 10 mol/h pour 0,6 mol de peroxyde d'hydrogène ajouté sous forme d'une solution aqueuse contenant 35 % en poids de peroxyde d'hydrogène. La quantité de méthanol mise en oeuvre était de 14,4 mol/mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (360 ml). Le catalyseur a  
15 été mis en oeuvre en une quantité de 6,8 g.

Dans les exemples qui suivent la vitesse de conversion du peroxyde d'hydrogène est exprimée par la constante k de vitesse d'ordre 1 répondant à la relation : vitesse = k x (concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). La sélectivité est donnée par le rapport entre la quantité d'oxiranne obtenue divisée par la somme de tous les  
20 produits formés.

Tableau 1

Exemple	pH	sélectivité	k (min <sup>-1</sup> )
1	4,0	84,0	59
2	5,5	90,7	26
3	6,0	97,4	15
4	6,3	98,1	1,6

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de fabrication d'un oxiranne par réaction entre une oléfine et un composé peroxydé en présence d'un catalyseur à base d'une zéolite et en présence d'un solvant, dans lequel le pH du milieu réactionnel comprenant  
5 l'oléfine, le composé peroxydé, le catalyseur, l'oxiranne formé et le solvant est de 4,8 à 6,5.

2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le pH du milieu réactionnel est de 5 à 6.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le composé peroxydé  
10 est mis en oeuvre en une quantité de 1 à 5 mol, de préférence de 1,5 à 3 mol, par kg de milieu réactionnel.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé peroxydé est mis en oeuvre sous forme d'une solution aqueuse contenant de 10 à 70 % de composé peroxydé, de préférence de 20 à 50 %.

15 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la réaction est réalisée à une température de 0 à 70 °C, de préférence de 20 à 40 °C.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le pH du milieu réactionnel est maintenu dans la zone de 4,8 à 6,5 par  
20 l'addition d'une base.

7 - Procédé selon la revendication 6, dans lequel la base est choisie parmi les bases faibles.

8 - Procédé selon la revendication 7, dans lequel la base est l'acétate de sodium.

25 9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la zéolite est du silicalite au titane, de préférence de type TS-1 présentant une structure cristalline de type ZSM-5.

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'oxiranne est le 1,2-époxypropane, l'oléfine est le propylène, le composé peroxydé est le peroxyde d'hydrogène, le solvant est le méthanol.



Office européen  
des brevets

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numero de la demande  
nationale

BO 6995  
BE 9800231

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	EP 0 712 852 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY) 22 mai 1996 * le document en entier, en particulier page 4, lignes 29-32 *	1-10	C07D301/12
X	EP 0 757 043 A (DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT) 5 février 1997 * le document en entier, en particulier page 2, lignes 35-41, et exemples 17-19 *	1-10	
X	EP 0 795 537 A (ENICHEM S.P.A.) 17 septembre 1997 * le document en entier *	1-10	
D, X	EP 0 230 949 A (ENIRICERCHE S.P.A.) 5 août 1987 * le document en entier, en particulier page 4, lignes 10-23 *	1-10	
X	CLERICI M G ET AL: "Epoxidation of lower olefins with hydrogen peroxide and titanium silicalite" JOURNAL OF CATALYSIS, vol. 140, no. 1, 1 mars 1993, pages 71-83, XP000562771 * le document en entier, en particulier page 75, tableau 4, et page 77, 2ème paragraphe du texte *	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C07D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 novembre 1998		Allard, M	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 03 82 (P04C48)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 6995  
BE 9800231

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

27-11-1998

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 712852      A	22-05-1996	US 5646314 A	08-07-1997
		CA 2162410 A	17-05-1996
		CN 1131152 A	18-09-1996
		JP 8225556 A	03-09-1997
EP 757043      A	05-02-1997	DE 19528219 A	06-02-1997
		BR 9603245 A	28-04-1998
		CA 2182436 A	02-02-1997
		CN 1147510 A	16-04-1997
		JP 9118671 A	06-05-1997
		SG 42428 A	15-08-1997
		US 5675026 A	07-10-1997
EP 795537      A	17-09-1997	IT MI960476 A	12-09-1997
EP 230949      A	05-08-1987	DE 3780476 A	27-08-1992
		GR 3005253 T	24-05-1993
		JP 2118264 C	06-12-1996
		JP 8016105 B	21-02-1996
		JP 62185081 A	13-08-1987
		US 4824976 A	25-04-1989
		US 4937216 A	26-06-1990