



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	101999900776900
Data Deposito	27/07/1999
Data Pubblicazione	27/01/2001

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	D		

Titolo

PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI EPOSSIDI.

COPIA EX NOVO (ATTI)

MM

"Procedimento per la preparazione di epossidi"

Enichem S.p.A.

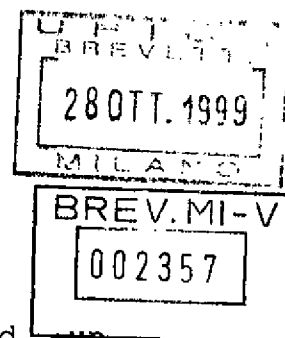
piazza Boldrini 1, S. Donato Milanese (MI)

Descrizione

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento in continuo per la preparazione di epossidi.

Più in particolare, la presente invenzione riguarda un procedimento in continuo per la preparazione di ossido di propilene per epossidazione diretta del propilene con acqua ossigenata, o composti capaci di produrre acqua ossigenata nelle condizioni di reazione, in un mezzo solvente, in presenza di un sistema catalitico costituito da una zeolite contenente titanio ed un sistema tampone a pH controllato entro valori da 5,5 a 8,0, costituito da una base azotata ed un sale di questa con un acido organico od inorganico.

Gli epossidi, od ossidi olefinici, sono intermedi utili per la preparazione di una gran varietà di composti. Così ad esempio gli epossidi possono essere impiegati per la produzione di glicoli, polimeri di condensazione quali poliesteri o per la preparazione di intermedi utili nella sintesi di schiume poliuretaniche, elastomeri, sigillanti e simili.



E' noto in letteratura l'impiego di composti zeolitici con struttura MFI contenenti atomi di titanio (TS-1) come catalizzatori nelle reazioni di epossidazione diretta di composti olefinici con acqua ossigenata (EP-100.119).

L'acidità che caratterizza questi catalizzatori, tuttavia, contribuisce, assieme all'eventuale acidità presente in fase omogenea, a catalizzare reazioni solvolitiche consecutive sull'eossido con apertura dell'anello. Ne consegue un aumento dei costi di produzione sia per la diminuzione della resa in eossido che per la separazione dei sottoprodotti formati.

Per superare questi inconvenienti sono stati proposti nella tecnica procedimenti per migliorare le prestazioni catalitiche di questi composti zeolitici mediante idonei trattamenti di attivazione.

Così ad esempio il brevetto EP-230.949 descrive un procedimento di epossidazione che utilizza, come catalizzatore una titanio silicalite trattata, prima o durante la reazione, con un agente neutralizzante scelto tra i derivati organici del silicio del tipo $X-SiR_3$ o sostanze idrosolubili derivate da cationi del I e II gruppo di forza basica differente.

Il brevetto EP-712.852 riguarda un processo di epossidazione di olefine in presenza di titanio-

/

silicalite che utilizza come agente neutralizzante un sale non basico scelto tra cloruro di litio, sodio nitrato, solfato di potassio e fosfato di ammonio. In queste condizioni la selettività massima ottenuta è dell'ordine del 93%.

Il brevetto US 5.675.026 descrive un processo di epossidazione che utilizza come catalizzatore una titanio-silicalite trattata, prima o durante la reazione, con un sale neutro o acido scelto tra Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 o NaH_2PO_4 .

Operando secondo questi procedimenti noti si ottiene l'ossido di propilene con una resa e selettività buone.

Tuttavia, tali procedimenti presentano gli inconvenienti derivanti dal fatto che questi sistemi catalitici mostrano una breve durata del ciclo catalitico e richiedono quindi frequenti rigenerazioni.

Questo comporta notevoli problemi, sia da un punto di vista tecnico che economico, soprattutto quando il processo di epossidazione è condotto in continuo.

Si osserva, infatti, un abbassamento delle rese di produzione dell'eossido ed una riduzione dell'attività del catalizzatore durante le successive fasi di rigenerazione.

/WY

E' stato ora trovato che è possibile superare gli inconvenienti della tecnica nota sopra riportati mediante il procedimento della presente invenzione che si basa sull'impiego di un sistema tampone a pH controllato entro valori da 5,5 a 8,0 e tale che il pH del sistema di reazione sia compreso entro i valori sopra riportati.

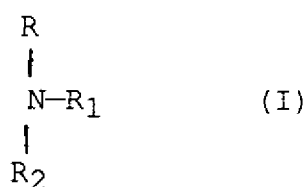
L'uso di questo sistema tamponante presenta sostanziali vantaggi, ed in particolare:

- (i) consente di mantenere l'attività catalitica stabile nel tempo, riducendo al minimo la frequenza dei cicli di rigenerazione del catalizzatore; e
- (ii) consente la preparazione di epossidi con elevate rese e selettività.

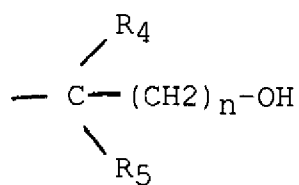
In accordo con ciò, costituisce lo scopo della presente invenzione un procedimento in continuo per la preparazione di epossidi per ossidazione diretta di un'olefina con acqua ossigenata, o composti capaci di produrre acqua ossigenata nelle condizioni di reazione, in un mezzo solvente, in presenza di un sistema catalitico costituito da una zeolite sintetica contenente atomi di titanio ed un sistema tampone a pH controllato entro valori da 5,5 a 8,0, costituito da una base azotata ed un sale di questa con un acido organico od inorganico.

///

La base azotata è scelta fra i composti di formula generale (I)



dove: R, R₁ ed R₂, uguali o diversi tra loro, possono essere H, un gruppo alchilico con un numero di atomi di carbonio C1-C10, un gruppo -COR₃ dove R₃ è un gruppo alchilico con un numero di atomi di carbonio C1-C10 o NH₂, od un gruppo



dove n è un numero compreso tra 1 e 10 ed R₄ e R₅ sono H o gruppi alchilici C1-C10.

Composti di formula (I) preferiti sono: ammoniaca, metilammina, etilammina, dimetilammina, trimetilammina, etanolammina, dietanolammina, trietanolammina, n-propilammina.

Gli acidi organici utili per gli scopi della presente invenzione possono essere scelti tra gli acidi carbossilici, quali acido acetico, acido formico, propionico o butirrico e loro derivati come ad esempio gli ossiacidi quali acido glicolico e acido α-lattico.

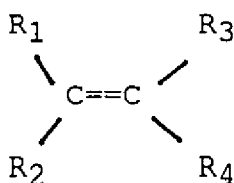
MJS

Gli acidi inorganici sono scelti tra acido solforico e acido fosforico.

Particolarmente preferiti per gli scopi della presente invenzione sono l'acido solforico, l'acido acetico e l'acido formico.

I composti olefinici utilizzabili nel procedimento della presente invenzione possono essere scelti tra i composti organici aventi almeno un doppio legame e possono essere alifatici lineari o ramificati, aromatici, alchilaromatici e ciclici. Preferibilmente sono idrocarburi olefinici aventi da 2 a 30 atomi di carbonio nella molecola e contenenti almeno un doppio legame.

Esempi di olefine adatte agli scopi della presente invenzione sono scelti tra quelli di formula generale (II)



dove: R_1 , R_2 , R_3 ed R_4 , uguali o diversi tra loro, possono essere H, un radicale alchilico con un numero di atomi di carbonio da 1 a 20, arilico, alchilarilico con un numero di atomi di carbonio da 7 a 20, cicloalchilico con un numero di atomi di carbonio da 6 a 10, alchilcicloalchilico con numero di atomi di carbonio da

7 a 20. I radicali R_1 , R_2 , R_3 ed R_4 , possono costituire a coppie anelli saturi od insaturi. Inoltre detti radicali possono contenere atomi di alogeni, gruppi nitro, nitrile, solfonici ed esteri relativi, carbonilici, ossidrilici, carbossilici, tiolici, amminici ed eterei.

Esempi di olefine che possono essere epossidate con il procedimento della presente invenzione sono: etilene, propilene, cloruro di allile, alcol allilico, buteni, penteni, eseni, epteniottene-1, 1-tridecene, ossido di mesitile, isoprene, cicloottene, cicloesene o composti biciclici come norborneni, pineni, etc. Le olefine possono portare i sostituenti sopra indicati sia sugli atomi di carbonio insaturi che su posizioni diverse.

L'agente ossidante utilizzato nel processo della presente invenzione è acqua ossigenata (H_2O_2) od un composto che nelle condizioni di epossidazione sia in grado di generare H_2O_2 .

Preferibilmente si impiega una soluzione acquosa di acqua ossigenata ad una concentrazione minima dell'1% in peso, preferibilmente con titolo maggiore o uguale al 35% in peso.

La quantità di acqua ossigenata rispetto all'olefina non è critica, ma preferibilmente si impiega

un rapporto molare olefina/H₂O₂ compreso tra 10:1 e 1:10, preferibilmente tra 6:1 e 1:2.

La reazione di epossidazione può essere condotta in uno o più solventi liquidi alle temperature di epossidazione. Tipicamente si utilizzano solventi di natura polare quali alcoli (metanolo, etanolo, alcol isopropilico, alcol t-butilico, cicloesano), miscele idroalcoliche, i chetoni (ad esempio acetone, metil etil chetone, acetofenone), eteri (tetraidrofurano, butil etere), idrocarburi alifatici ed aromatici, idrocarburi alogenati, esteri.

Preferibilmente si utilizza il metanolo e fra i chetoni l'acetone. Particolarmente preferita è una miscela metanolo/acqua con un rapporto ponderale tra i due compreso tra 50/50 e 99/1.

Il catalizzatore utilizzabile nel procedimento della presente invenzione è scelto tra quelli generalmente noti sotto il nome di titanio silicaliti.

Ad esempio si possono usare le titanio-silicaliti a struttura MFI, descritte nel brevetto US 4.410.501, dove vengono anche riportate le loro caratteristiche strutturali.

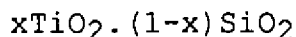
Possono essere utilizzate anche titanio silicaliti nelle quali parte del titanio è sostituito da altri metalli quali boro, alluminio, ferro o gallio. Queste

///

titanio silicaliti sostituite ed i metodi per la loro preparazione sono descritti nelle domande di brevetto europee N° 226.257, 226.258 e 266.825.

Si possono usare anche le titanio silicaliti a struttura MEL o intermedia MFI/MEL descritte nel brevetto belga 1.001.038. Altre titanio-silicaliti possono essere scelte fra le zeoliti beta contenenti titanio ed aventi struttura BEA, descritte nel brevetto spagnolo 2.037.596, le ZSM-12 contenenti titanio ed eventualmente alluminio, descritte in "Journal of Chemical Communications, 1992, pagina 745".

Catalizzatore preferito secondo la presente invenzione è la titanio-silicalite di formula generale:



dove: x rappresenta un numero compreso tra 0,0001 e 0,04, preferibilmente il valore di x è compreso tra 0,01 e 0,025, e descritti, ad esempio nei brevetti US 4.410.501, 4.824.976, 4.666.692, 4.656.016, 4.859.785, 4.937.216.

La quantità di catalizzatore utilizzata nel procedimento della presente invenzione non è critica, comunque viene scelta in modo tale da consentire il completamento della reazione di epossidazione nel più breve tempo possibile.

/ / / /

Generalmente la quantità di catalizzatore verrà scelta in funzione di vari parametri, quali la temperatura di reazione, la reattività e concentrazione delle olefine, la concentrazione di acqua ossigenata, il tipo e composizione del solvente, l'attività catalitica ed il tipo di reattore o di sistema di reazione usati.

Tipicamente la quantità di catalizzatore sarà compresa tra 1 e 15 % in peso rispetto alla miscela di reazione, preferibilmente tra il 4 e 10 % in peso.

Il catalizzatore può essere impiegato sotto forma di polvere, pellet, microsfele, estruso od altre forme fisiche convenienti.

La temperatura utilizzata nel procedimento della presente invenzione è generalmente compresa tra 20 e 150°C, preferibilmente tra 40 e 100°C. La pressione alla quale si opera è quella che consente di mantenere l'olefina nella fase liquida alla temperatura prescelta per la reazione. In generale si opera ad una pressione superiore a quella atmosferica nel caso in cui si utilizzino olefine gassose.

Il procedimento di epossidazione della presente invenzione può essere condotto in modo discontinuo, semicontinuo o, preferibilmente, continuo.

Nel procedimento della presente invenzione possono essere utilizzati diversi tipi di reattore, quali ad

esempio un reattore a slurry oppure un reattore a letto fisso.

Preferibilmente il processo di epossidazione è condotto in continuo alimentando in una zona di reazione contenente il catalizzatore: acqua ossigenata, il solvente, preferibilmente metanolo/acqua, propilene ed una soluzione acquosa tamponante avente la composizione ed il pH definiti precedentemente in modo da controllare il pH nel reattore entro valori compresi tra 5,5 e 8,0, preferibilmente entro valori compresi tra 6 e 7,0.

Con conversione si intende la quantità di acqua ossigenata che reagisce nel corso della reazione di epossidazione rispetto alla quantità introdotta nel reattore.

Con selettività si intende il numero di moli di epossido prodotti per moli di acqua ossigenata reagita.

Il prodotto di epossidazione ottenuto con il procedimento della presente invenzione viene separato e recuperato dalla miscela di reazione mediante tecniche convenzionali quale ad esempio distillazione frazionata.

I seguenti esempi, che hanno l'unico scopo di descrivere in maggior dettaglio la presente invenzione, non devono in alcun modo essere interpretati come una limitazione agli scopi della stessa.

**** *
**** *
**** *



Esempio 1 (confronto)

Ossidazione del propilene

La reazione di epossidazione è condotta in un reattore di acciaio AISI 316L, da 1,5 l agitato, fornito di sistema di termostatazione, controllo di livello, controllo di pressione e filtro per prelevare in continuo la soluzione mantenendo nel reattore il catalizzatore.

Inizialmente si caricano 760 g di una soluzione di metanolo/acqua (93/7) e 40 g di titanio silicalite TS-1 (EniChem, con un contenuto di titanio pari a 2,05% in peso). Quindi, dopo aver termostatato il sistema a 50°C e pressurizzato con propilene a 12 bar, si alimentano in continuo mediante delle pompe:

1. 1970 g/ora di una soluzione metanolo/acqua 92,8/7,2 in peso
2. 230 g/ora di soluzione acquosa di H₂O₂ al 35% in peso
3. propilene
4. 100 g/ora acqua

La miscela di reazione globale in alimentazione (a meno del propilene) è pari a 2300 g/ora e la sua composizione è la seguente:

H₂O₂ 3.5%, H₂O 17%, MeOH 79.5%,

La pressione nel reattore è mantenuta a 12 bar alimentando propilene.

L'andamento della reazione viene seguito effettuando dei prelievi ogni due ore e determinando l' H_2O_2 residua per titolazione con tiosolfato di sodio ed i prodotti di reazione per via gascromatografica. Il pH della miscela di reazione è determinato sull'effluente liquido in uscita dal reattore dopo aver degassato parzialmente il propilene. I risultati sono riportati in tabella 1.

Tabella 1

Tempo (ore)	H_2O_2 conversione %	PO selettività %	pH reazione
6	94	65	4,5
16	88	78	4,5
30	85	85	4,5

Esempio 2 (confronto)

La reazione viene condotta nelle stesse condizioni riportate nell'esempio 1, ma utilizzando una temperatura di reazione pari a 60°C .

I risultati sono riportati nella tabella 2.

Tabella 2

Tempo (ore)	H_2O_2 conversione %	PO selettività %	pH reazione
6	90	67	4,5
16	82	75	4,5
30	75	80	4,5

Esempio 3

La reazione è condotta come riportato nell'esempio 2, ma alimentando in continuo (100 g/ora) una soluzione acquosa tamponante contenente 0,048% di NH_3 e 0,12% di $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ al posto dell'acqua.

I risultati sono riportati in tabella 3

Tabella 3

Ore reazione	H_2O_2 conversione %	PO selettività %	pH reazione
16	97	96,8	6,1
30	96	97,2	6,0
60	94	97,6	6,1
100	94	98,1	5,9

Esempio 4

Si opera come riportato nell'esempio 2, ma alimentando (100 g/ora) una soluzione acquosa tamponante contenente 0,048% di NH_3 e 0,12% di acetato di ammonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$).

I risultati sono riportati in tabella 4.

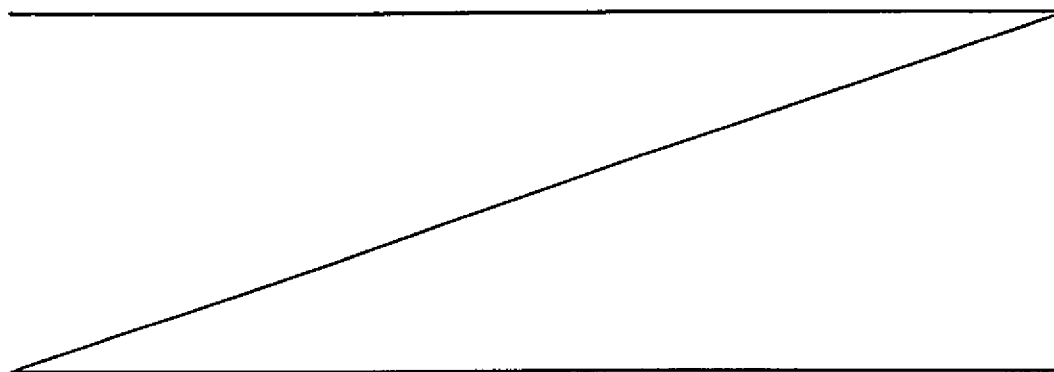


Tabella 4

Ore reazione	H ₂ O ₂ conversione %	PO selettività %	pH reazione
16	97	96,2	6,5
60	95,5	97,8	6,5
100	94,8	98,1	6,4
300	95,1	98,5	6,5

Esempio 5

Si opera come riportato nell'esempio 2, ma alimentando (100 g/ora) una soluzione acquosa tamponante contenente 0,048% di NH₃ e 0,10% di formiato di ammonio (HCOONH₄).

I risultati sono riportati in tabella 5.

Tabella 5

Tempo (ore)	H ₂ O ₂ conversione %	PO selettività %	pH reazione
16	98,0	96,2	6,4
60	96,2	96,8	6,3
100	95,2	97,2	6,3
400	95,1	98,0	6,3
600	95,0	98,1	6,3

///

Dai dati riportati nelle tabelle 3, 4 e 5 si osservano elevati valori di conversione e selettività ed una stabilità dell'attività del catalizzatore.

Esempio 6 (confronto)

Si opera come nell'esempio 2, ma alimentando (100 g/ora) una soluzione acquosa contenente 0,10% di acetato di sodio. I risultati sono riportati in tabella 6.

Tabella 6

Tempo (ore)	H ₂ O ₂ conversione %	PO selettività %	pH reazione
6	96	84	5,8
16	94	91	6,0
30	87	96	6,2
60	75	95	6,0

Dai valori riportati in tabella si osserva una decadenza del catalizzatore nel tempo.

Esempio 7 (confronto)

Si opera come nell'esempio 2, ma alimentando 100 g/ora di una soluzione acquosa contenente 0,10% di NaNO₃. I risultati sono riportati in tabella 7.

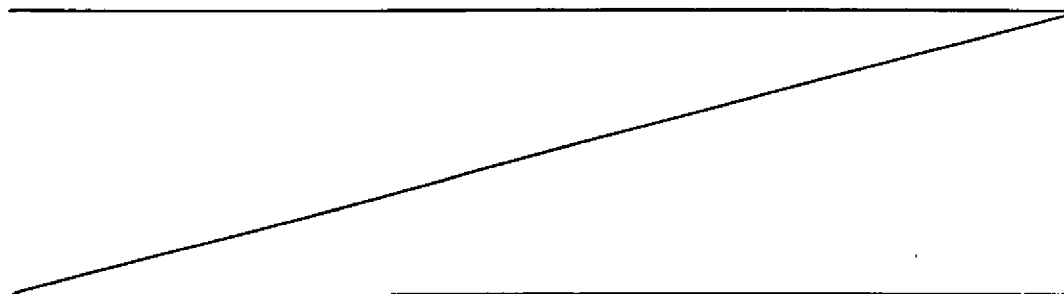


Tabella 7

Tempo (ore)	H ₂ O ₂ conversione %	PO selettività %	pH reazione
6	92	71	4,5
16	87	82	4,4
30	84	86	4,5

Esempio 8 (Confronto)

Si opera come nell'esempio 2, ma alimentando 100 g/ora di una soluzione acquosa contenente 0,04 % di NaOH.

I risultati sono riportati in tabella 8.

Tabella 8

Tempo (ore)	H ₂ O ₂ conversione %	PO selettività %	pH reazione
6	85	93	6,6
16	65	98	7,3

Esempio 9 (Confronto)

Si opera come nell'esempio 2, ma alimentando 100 g/ora di una soluzione acquosa contenente 0,2% di NaCl.

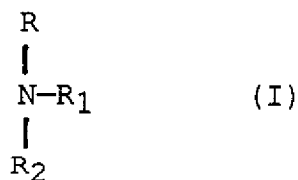
Risultati sono riportati in tabella 9.

Tabella 9

Tempo (ore)	H ₂ O ₂ conversione %	PO selettività %	pH reazione
6	90	78	4,5
16	85	84	4,5

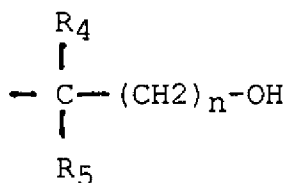
Rivendicazioni

1. Procedimento in continuo per la preparazione di ossidi olefinici per epossidazione diretta di una olefina con acqua ossigenata, o composti capaci di produrre acqua ossigenata nelle condizioni di reazione, in un mezzo solvente, in presenza di un sistema catalitico costituito da una zeolite contenente atomi di titanio ed un sistema tampone a pH controllato entro valori compresi tra 5,5 e 8,0 costituito da una base azotata ed un sale di questa con un acido organico od inorganico.
2. Il procedimento della rivendicazione 1, dove la base azotata è scelta fra i composti di formula generale (I)



dove:

R, R₁ ed R₂, uguali o diversi tra loro, possono essere H, un gruppo alchilico con un numero di atomi di carbonio C1-C10, un gruppo -COR₃ dove R₃ è un gruppo alchilico con un numero di atomi di carbonio C1-C10 o NH₂, od un gruppo

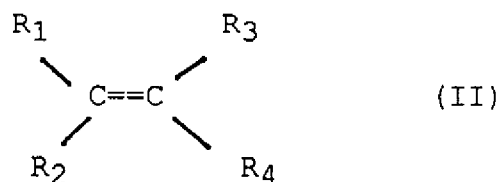


dove n è un numero compreso tra 1 e 10 ed R₄ e R₅ sono H o gruppi alchilici C₁-C₁₀.

3. Il procedimento della rivendicazione 2, dove la base azotata è scelta tra ammoniaca, metilammina, etilammina, dimetilammina, trimetilammina, etanolammina, dietanolammina, trietanolammina, n-propilammina.
4. Il procedimento della rivendicazione 1, dove gli acidi organici possono essere scelti tra gli acidi carbossilici, quali acido acetico, acido formico, propionico e butirrico o loro derivati come acido glicolico e acido α-lattico.
5. Il procedimento della rivendicazione 1, dove gli acidi inorganici sono scelti tra acido solforico e acido fosforico.
6. Il procedimento secondo la rivendicazione 1, dove i composti olefinici possono essere scelti tra i composti organici aventi almeno un doppio legame e possono essere alifatici lineari o ramificati, aromatici, alchilaromatici e ciclici.
7. Il procedimento secondo la rivendicazione 6, dove i composti olefinici sono scelti tra idrocarburi

olefinici aventi da 2 a 30 atomi di carbonio nella molecola e contenenti almeno un doppio legame.

8. Il procedimento secondo la rivendicazione 7, dove i composti olefinici sono scelti tra quelli di formula generale (II)

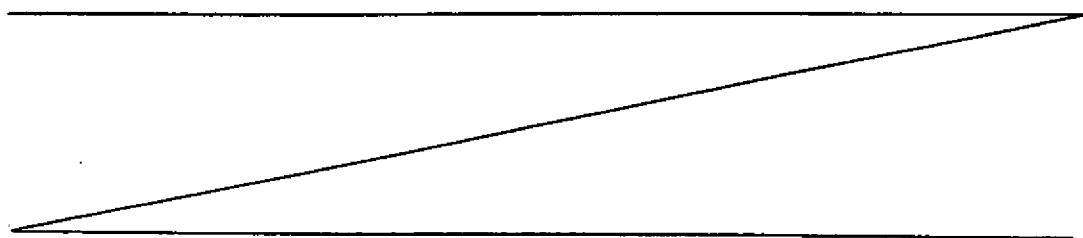


dove: R_1 , R_2 , R_3 ed R_4 , uguali o diversi tra loro, possono essere H, un radicale alchilico con un numero di atomi di carbonio da 1 a 20, arilico, alchilarilico con un numero di atomi di carbonio da 7 a 20, cicloalchilico con un numero di atomi di carbonio da 6 a 10, alchilcicloalchilico con numero di atomi di carbonio da 7 a 20.

9. Il procedimento secondo la rivendicazione 8, dove i radicali R_1 , R_2 , R_3 ed R_4 possono costituire a coppie anelli saturi od insaturi.
10. Il procedimento secondo la rivendicazione 8, dove i radicali R_1 , R_2 , R_3 ed R_4 possono contenere portare dei sostituenti scelti tra gli alogeni, gruppi nitro, nitrile, solfonici ed esteri relativi, carbonilici, ossidrilici, carbossilici, tiolici, amminici ed eterei.
-

- 
11. Il procedimento secondo la rivendicazione 1, dove l'olefina è propilene.
12. Il procedimento della rivendicazione 1, dove l'acqua ossigenata è utilizzata come soluzione acquosa con titolo minimo dell'1% in peso.
13. Il procedimento della rivendicazione 12, dove l'acqua ossigenata è utilizzata come soluzione acquosa con titolo pari o superiore al 35% in peso.
14. Il procedimento della rivendicazione 1, dove il rapporto molare tra olefina e acqua ossigenata è compreso tra 10/1 e 1/10.
15. Il procedimento della rivendicazione 14, dove il rapporto molare tra olefina e acqua ossigenata è compreso tra 6/1 e 1/2.
16. Il procedimento secondo la rivendicazione 1, dove il catalizzatore è scelto tra titanio silicaliti di formula generale (III):
- $$x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$$
- dove x è compreso tra 0,0001 e 0,04.
17. Il procedimento secondo la rivendicazione 16, dove il valore di x è compreso tra 0,01 e 0,025.
18. Il procedimento secondo la rivendicazione 16, dove nella titanio silicalite parte del titanio è sostituito da metalli scelti tra boro, alluminio, ferro o gallio.

- 11/1
19. Il procedimento secondo la rivendicazione 1, dove il mezzo solvente è scelto tra alcoli, miscele idroalcoliche, chetoni, eteri, idrocarburi alifatici ed aromatici, idrocarburi alogenati, esteri o glicoli.
 20. Il procedimento secondo la rivendicazione 19, dove gli alcoli sono scelti tra metanolo, etanolo, alcol isopropilico, alcol t-butilico, cicloesanol.
 21. Il procedimento secondo la rivendicazione 20, dove i chetoni sono scelti tra acetone, metil etil chetone, acetofenone.
 22. Il procedimento secondo la rivendicazione 19, dove gli eteri sono scelti tra tetraidrofurano e butil etere.
 23. Il procedimento secondo la rivendicazione 19, dove il mezzo solvente è una miscela metanolo/acqua con un rapporto ponderale tra i due compreso tra 50/50 e 99/1.
 24. Il procedimento secondo la rivendicazione 1, dove la reazione di epossidazione è condotta ad una temperatura compresa tra 20 e 150°C.



25. Il procedimento secondo la rivendicazione 24, dove
la temperatura è compresa tra 40 e 100°C.

Il Mandatario Dr. *Marco Gennari* GENNARI

18 27 LUG. 1999

