



(72) CATINAT, JEAN-PIERRE, BE
(72) STREBELLE, MICHEL, BE
(71) SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME), BE
(51) Int.Cl.⁶ C07D 301/12
(30) 1998/03/24 (9800231) BE
(54) **PROCEDE DE FABRICATION D'UN OXIRANNE**
(54) **METHOD FOR MAKING AN OXIRANE**

(57) 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 l'oléfine, le composé peroxydé, le catalyseur, l'oxiranne formé et le solvant est de 4,8 à 6,5.

(57) The invention concerns a method for making an oxirane by reacting an olefin with a peroxidized compound in the presence of a catalyst based on zeolite and in the presence of a solvent, wherein the reaction medium pH comprising the olefin, the peroxidized compound, the catalyst, the formed oxirane and the solvent ranges from 4.8 to 6.5.

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07D 301/12	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/48882 (43) Date de publication internationale: 30 septembre 1999 (30.09.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP99/01955 (22) Date de dépôt international: 20 mars 1999 (20.03.99) (30) Données relatives à la priorité: 9800231 24 mars 1998 (24.03.98) BE (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruxelles (BE). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CATINAT, Jean-Pierre [BE/BE]; Rue de la Résistance 93, B-7131 Waudrez (BE). STREBELLE, Michel [BE/BE]; Rue Sombre 84, B-1150 Bruxelles (BE). (74) Mandataires: VANDE GUCHT, Anne etc.; SOLVAY (Société Anonyme), Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE).		(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: METHOD FOR MAKING AN OXIRANE (54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION D'UN OXIRANNE (57) Abstract The invention concerns a method for making an oxirane by reacting an olefin with a peroxidized compound in the presence of a catalyst based on zeolite and in the presence of a solvent, wherein the reaction medium pH comprising the olefin, the peroxidized compound, the catalyst, the formed oxirane and the solvent ranges from 4.8 to 6.5. (57) Abrégé 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 l'oléfine, le composé peroxydé, le catalyseur, l'oxiranne formé et le solvant est de 4,8 à 6,5.		

- 1 -

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

- 2 -

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.

Dans le procédé selon l'invention le pH du milieu réactionnel peut être
5 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 NR_4^+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 NH_4OH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Na_2HPO_4 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 , KHCO_3 , LiHCO_3 , K_2HPO_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 généralement inférieure à 10 mol par kg de milieu réactionnel; elle 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 avantageu-
30 sement mis en oeuvre sous forme d'une solution aqueuse. En général, la solution 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.

Dans le procédé selon l'invention l'oléfine réagit avec le composé peroxydé
35 en présence du catalyseur et du solvant à une température qui est généralement d'au moins 0 °C, en particulier d'au moins 20 °C. La température est

- 3 -

généralement inférieure à 150 °C; elle est habituellement inférieure ou égale à 70 °C, en particulier inférieure ou égale à 40 °C.

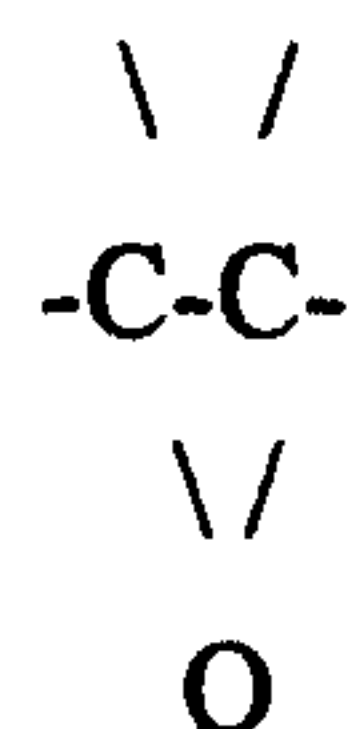
Dans le procédé selon l'invention, la réaction entre l'oléfine et le composé peroxydé peut avoir lieu à pression atmosphérique. Elle peut également se dérouler sous pression. Généralement, cette pression n'excède pas 40 bar. Une pression de 20 bar convient bien en pratique.

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.

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 cm⁻¹ sont préférées.

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.

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.

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.

Le rapport molaire entre la quantité d'oléfine engagée et la quantité de composé peroxydé est généralement supérieur ou égal à 1, en particulier

- 4 -

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.

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
5 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

10 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
15 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.

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
20 méthanol mise en oeuvre était de 14,4 mol/mol H₂O₂ (360 ml). Le catalyseur a 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 H₂O₂). La sélectivité est donnée par le
25 rapport entre la quantité d'oxiranne obtenue divisée par la somme de tous les produits formés.

Tableau 1

Exemple	pH	sélectivité	k (min ⁻¹)
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

M I O O

- 5 -

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de fabrication d'un oxiranne par réaction entre une mono-
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 la
5 mono-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 10 mol, de préférence de 1,5 à 5 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 150 °C, généralement 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.

M 10-04-00

- 6 -

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