

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 317/36, 317/38	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/57108 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. November 1999 (11.11.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02701 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. April 1999 (22.04.99) (30) Prioritätsdaten: 198 19 586.9 30. April 1998 (30.04.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BIRNBACH, Stefan [DE/DE]; Von-Goethe-Strasse 7, D-67246 Dirmstein (DE). DOCKNER, Toni [DE/DE]; Großgasse 6, D-67149 Meckenheim (DE). MOHR, Jürgen [DE/DE]; Hochgewanne 48, D-67269 Grünstadt (DE). BENFER, Regina [DE/DE]; Akazienweg 23, D-67122 Altrip (DE). BIEG, Walter [DE/DE]; Lindenweg 5, D-67269 Grünstadt (DE). PETERS, Jarren [DE/DE]; Meerfeldstrasse 31, D-68163 Mannheim (DE). RUGE, Bernd [DE/DE]; Weimarer Strasse 20, D-67459 Böhl-Iggelheim (DE). WEINLE, Werner [DE/DE]; Maler-Koester-Strasse 8, D-67159 Friedelsheim (DE). ZEHNER, Peter [DE/DE]; Erich-Kästner-Strasse 15, D-67071 Ludwigshafen (DE).		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, ID, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: METHOD FOR THE CONTINUOUS PRODUCTION OF 1,3-DIOXOLAN-2-ONES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON 1,3-DIOXOLAN-2-ONEN (57) Abstract The invention relates to a method for continually producing 1,3-dioxolan-2-ones such as ethylene carbonate or propylene carbonate by reacting a corresponding oxirane with carbon dioxide in liquid phase in the presence of a catalyst. The reaction is carried out in a two-part reactor. In the first part of the reactor, the reaction is carried out with back-mixing until a conversion rate of oxirane II of at least 80 % has been reached. In the second part, the reaction is completed under conditions without back-mixing, the carbon dioxide being guided to the oxirane II in a counterflow throughout the reactor. (57) Zusammenfassung Kontinuierliche Herstellung von 1,3-Dioxolan-2-onen wie Ethylencarbonat oder Propylencarbonat durch Umsetzung eines entsprechenden Oxirans mit Kohlendioxid in flüssiger Phase in Gegenwart eines Katalysators, indem man die Umsetzung in einem zweiteiligen Reaktor durchführt, bei dem im ersten Teil die Umsetzung unter Rückvermischung bis zu einem Umsatz des Oxirans II von mindestens 80 %, geführt und im zweiten Teil die Umsetzung unter nicht rückvermischenden Bedingungen vervollständigt wird, wobei das Kohlendioxid im gesamten Reaktor im Gegenstrom zum Oxiran II geführt wird.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbajdschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von
1,3-Dioxolan-2-onen

5 Beschreibung

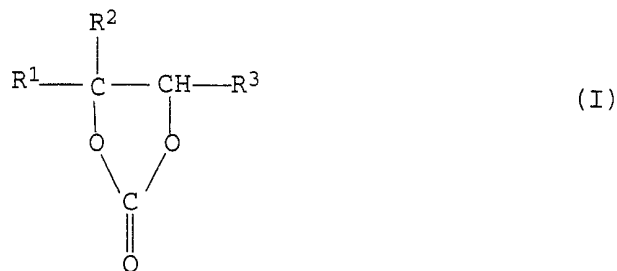
Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von 1,3-Dioxolan-2-onen wie Ethylencarbonat oder Propylencarbonat aus den entsprechenden Oxiranen
10 und Kohlendioxid in flüssiger Phase in Gegenwart eines Katalysators.

In der Literaturstelle Ind. Eng. Chem. 50 (1958), S. 767 bis 770, wird ein Verfahren zur Herstellung von Ethylencarbonat
15 beschrieben, bei dem die Umsetzung des Ethylenoxids mit dem Kohlendioxid in einem Rohrreaktor erfolgt, an dessen Kopf Ethylenoxid und Katalysatorlösung bei einer Temperatur von 155°C eingespeist und an dessen Fuß bei einer Temperatur von 195°C das Kohlendioxid zugefügt und das erzeugte Ethylencarbonat
20 ausgeschleust werden. In einem nachgeschalteten separaten Kessel wird eine Nachreaktion durchgeführt. Im Reaktor herrscht ein Druck von 1500 psig (103 bar). Er kann kontinuierlich betrieben werden. Das Kohlendioxid wird im Überschuß angeboten. Bei dem im Reaktor vorliegenden Temperaturgradienten von 40°C kann nicht von
25 rückvermischenden Bedingungen gesprochen werden. Im Nachreaktor wird ein Umsatz von knapp unter 99 % erreicht, wobei allerdings eine Reihe von Nebenprodukten gebildet werden; die Ausbeute an Ethylencarbonat liegt somit bei ca. 93 %.

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein verbessertes Verfahren zu entwickeln, das einen besonders hohen Umsatz des Oxirans, insbesondere von mindestens 99,9 %, bei gleichzeitiger hoher Selektivität und hoher Raum-Zeit-Ausbeute erlaubt. Auch soll das Produkt eine so hohe Reinheit aufweisen, daß Neben-
35 produkte nur im ppm-Bereich auftreten. Der gewünschte hohe Umsatz wird vor allem dadurch erreicht werden, daß im Sinne der vorliegenden Erfindung ein zweiteiliger Reaktor mit Gegenstrom-fahrweise zwischen Oxiran und Kohlendioxid verwendet wird.

40 Demgemäß wurde ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von 1,3-Dioxolan-2-onen der allgemeinen Formel I

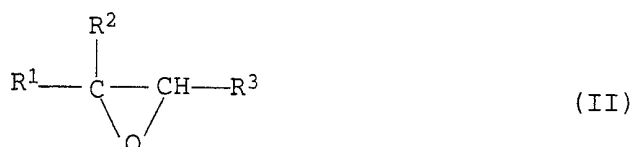
5



10 in der R^1 für Wasserstoff oder einen organischen Rest mit bis zu 40 C-Atomen steht und R^2 und R^3 jeweils Wasserstoff oder eine C_1 -bis C_4 -Alkylgruppe bedeuten, wobei R^2 und R^3 auch miteinander zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

15 durch Umsetzung eines Oxirans der allgemeinen Formel II

20



mit Kohlendioxid in flüssiger Phase in Gegenwart eines Katalysators gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die
 25 Umsetzung in einem zweiteiligen Reaktor durchführt, bei dem im ersten Teil die Umsetzung unter Rückvermischung bis zu einem Umsatz des Oxirans II von mindestens 80 %, insbesondere mindestens 90 %, geführt und im zweiten Teil die Umsetzung unter nicht rückvermischenden Bedingungen vervollständigt wird, wobei
 30 das Kohlendioxid im gesamten Reaktor im Gegenstrom zum Oxiran II geführt wird.

Die beiden Teile des Reaktors können jeweils aus einer Stufe oder aus mehreren hintereinander oder parallel geschalteten Stufen
 35 bestehen. Der gesamte Reaktor kann bautechnisch aus einem oder aus mehreren Apparaten bestehen. Zweckmäßigerweise führt man dabei das frische Oxiran II sowie den frischen Katalysator dem ersten Teil des Reaktors und das frische Kohlendioxid dem zweiten Teil des Reaktors zu.

40

Es ist für den Erfolg des Verfahrens von Bedeutung, für eine ausreichende Rückvermischung innerhalb des ersten Teils des Reaktors zu sorgen. Durch die spezielle Bauart des ersten Teils des Reaktors wird die Rückvermischung gefördert oder erst ermöglicht,
 45 beispielsweise durch die Wahl eines Schlaufenreaktors. Weiterhin können auch externe Rückvermischungen, etwa durch das Zurückpumpen eines Teils des Produktstroms, welcher den ersten

oder den zweiten Teil des Reaktors verläßt, in den ersten Teil des Reaktors, vorteilhaft eingesetzt werden.

Zweckmäßigerweise führt man die Umsetzung im ersten Teil des
5 Reaktors isotherm unter Abfuhr der Reaktionswärme durch. Da die Umsetzung der Oxirane II zu den 1,3-Dioxolan-2-onen I meist stark exotherm ist, ist eine effektive Wärmeabfuhr notwendig. In der Regel führt man die Reaktionswärme durch einen internen oder externen Wärmeaustauscher mit einem Volumenstrom vom 30fachen bis
10 500fachen des Durchsatzes durch den Umsetzungsreaktor ab. In der Regel liegen die Temperaturschwankungen im ersten Teil des Reaktors bei maximal $\pm 5^{\circ}\text{C}$, insbesondere bei maximal $\pm 3^{\circ}\text{C}$.

Der Druck, mit dem der Reaktor betrieben wird, liegt in beiden
15 Teilen des Reaktors normalerweise bei 2 bis 50 bar, insbesondere bei 5 bis 40 bar, vor allem bei 10 bis 30 bar. Durch diese relativ niedrigen Drücke gestaltet sich das erfindungsgemäße Verfahren vom apparativen Aufwand her meist unkompliziert.

20 Ein weiterer wesentlicher Faktor für den wirtschaftlichen Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Einhaltung eines bestimmten Temperaturbereichs in beiden Teilen des Reaktors. Die Temperatur sollte an keiner Stelle des Reaktors über 150°C liegen. Bevorzugte Temperaturbereiche sind 70 bis 150°C , insbesondere
25 90 bis 145°C , vor allem 100 bis 140°C . Im zweiten Teil des Reaktors kann die Temperatur bis zu 40°C , insbesondere bis zu 25°C , vor allem bis zu 10°C , über der Temperatur, die im ersten Teil des Reaktors herrscht, liegen.

30 Durch einen hohen Umsatz von mindestens 80 %, vorzugsweise mindestens 90 %, insbesondere mindestens 95 %, vor allem von mindestens 98 %, im ersten Teil des Reaktors und die gute Rückvermischung in diesem Reaktorteil kann in aller Regel gewährleistet werden, daß an keiner Stelle im Reaktor Oxiran-
35 konzentrationen über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 10 Gew.-%, insbesondere über 5 Gew.-%, vor allem über 2 Gew.-%, vorliegen. Dieses hat sowohl sicherheitstechnische Relevanz (Ethylenoxid!) als auch wesentlichen Einfluß auf die Selektivität. So wurde gefunden, daß bei erhöhter Oxirankonzentration vermehrt Neben-
40 produkte gebildet werden.

Der erste Teil des Reaktors arbeitet aufgrund einer hohen adiabatischen Temperaturerhöhung vorzugsweise isotherm. Die Reaktionswärme kann je nach Bauart des Reaktors durch einen internen oder
45 externen Wärmeaustauscher abgeführt werden. Die gute Rückvermischung im Reaktor verhindert das Auftreten von unerwünschten Temperaturspitzen. Außerdem ist es zur Unterstützung der Reaktion

vorteilhaft, das erfindungsgemäß im Gegenstrom zum Oxiran II zugeführte gasförmige Kohlendioxid in jedem Reaktorteil fein zu dispergieren, um hohe Stoffaustauschflächen zu erhalten.

Normalerweise liegt das Kohlendioxid gesättigt in der Flüssigphase vor. Dadurch wird sichergestellt, daß im gesamten Reaktor genügend Kohlendioxid zur Verfügung steht. Besonders vorteilhaft ist im Sinne der vorliegenden Erfindung bei der Gegenstromfah-
5 weise, daß nicht umgesetztes Oxiran aus dem zweiten Reaktorteil in den ersten Teil gestrippt wird, in der der Hauptumsatz erfolgt. Diese Technik reduziert die Austrittskonzentration an
10 Oxiran im erzeugten Alkylencarbonat und begünstigt damit einen hohen Umsatz.

Der obere Teil des Reaktors stellt bautechnisch in der Regel den
15 ersten, rückvermischten Reaktorteil dar. Bevorzugt wird die Vermischung in diesem Reaktorteil durch einen Flüssigkeitsstrahl erreicht. Zur Unterstützung der Vermischung und Begasung können Einbauten im Reaktor, wie z.B. ein Leitrohr oder ein
Impulsaustauschrohr, angebracht sein. Die Dispergierung der
20 Gasphase in diesem Reaktorteil kann über den Flüssigkeitsstrahl oder eine fein verteilte Gaszufuhr am Boden erfolgen. Der Katalysator und das frische Oxiran können an beliebiger Stelle diesem Reaktorteil zugeführt werden. Bevorzugt wird ein Eintrag des Oxirans in den Flüssigkeitsstrahl, so daß es in der Flüssig-
25 keit gleichmäßig verteilt vorliegt.

Der Katalysator gelangt mit dem Flüssigkeitsaustrag der ersten Stufe in den zweiten Reaktorteil. Der Flüssigkeitsaustrag aus dem ersten Teil kann an beliebiger Stelle, bevorzugt jedoch am Boden,
30 erfolgen. Am Kopf des Reaktors können Inerte (Edelgase, Stickstoff) und nicht umgesetztes Kohlendioxid dem Reaktionsgemisch entnommen werden. Ein Teilstrom des Abgases kann zusammen mit dem Frischgas wieder dem zweiten Reaktorteil zugeführt werden.

35 Der zweite Teil des Reaktors kann als mehrstufiger im Gegenstrom betriebener Gas- und Flüssig-Kontaktapparat ausgeführt sein (gekühlt oder adiabatisch betrieben). Bevorzugt wird die Ausführung als Blasensäulenkaskade, aber auch andere Bauformen, z.B.
40 eine Rührkessel-Kaskade, sind möglich. Die Einteilung dieses Reaktorteils in mehrere Stufen kann durch Einbauten wie Lochbleche, Glockenböden oder spezielle Mischelemente oder durch Verwendung mehrerer Apparate erfolgen. Dabei sollte das Gas möglichst gut in jeder Stufe dispergiert werden, wozu sich
45 entsprechende statische oder dynamische Gasverteiler wie Lochböden, Düsen oder Röhrelemente eignen. Ebenso ist ein Festbett mit Rohrreaktor-Charakteristik bestehend aus Füllkörpern bzw.

gepackten Einbauten, eventuell bereits mit aufgezo-
 genem Katalysator, möglich. In diesem Fall ist das Kohlendioxid stationäre
 Phase und die Reaktionslösung bildet einen Film auf den Einbau-
 ten, wodurch ebenfalls eine große Stoffaustauschfläche geschaffen
 5 wird. Denkbar ist auch, das Frischgas Kohlendioxid verteilt über
 die einzelnen Stufen des zweiten Reaktorteils zuzugeben.
 Bevorzugt wird jedoch der vollständige Eintrag in der letzten
 Stufe. Um eine Strömungsführung wie oben erläutert zu erhalten,
 kann es erforderlich sein, die beiden Reaktorteile und die
 10 einzelnen Stufen mit verschiedenen Druckniveaus (im Rahmen des
 für den gesamten Umsetzungsreaktor vorgegebenen Bereiches) zu
 betreiben. Vorzugsweise ist hierbei das höchste Druckniveau in
 der letzten Stufe.

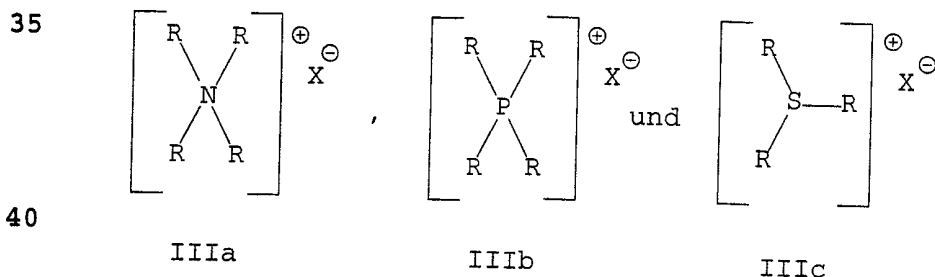
15 Das Umsetzungsgemisch mit dem erzeugten Verfahrensprodukt I wird
 aus der letzten Reaktorstufe kontinuierlich ausgetragen.

Als Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren kommen prak-
 tisch alle aus der Literatur, z.B. aus US-A 2 773 070, US-A 2 773
 20 881, Chem. Lett. (1979) S. 1261, Chem. Lett (1977) S. 517, DE-A
 35 29 263, DE-B 11 69 459, EP-A 069 494 oder EP-B 543 249, für
 derartige Umsetzungen bekannten Katalysatoren in Betracht. Mit
 besonderem Vorteil setzt man jedoch als Katalysatoren Oniumsalze
 oder Metallsalze oder Mischungen hieraus ein.

25

Als Oniumsalze eignen sich prinzipiell alle Verbindungen dieses
 Typs, darunter besonders Ammonium-, Phosphonium- und Sulfonium-
 salze der allgemeinen Formeln IIIa bis IIIc

30



in denen die Substituenten R gleiche oder verschiedene Kohlenwas-
 45 serstoffreste mit jeweils 1 bis 20 C-Atomen bedeuten, wobei die
 Summe der C-Atome in den Resten R jeweils nicht größer als 24

ist, und in denen X vor allem Halogen, vorzugsweise Brom oder Iod, bedeutet.

Wegen der generellen Eignung der Oniumsalze richtet sich deren Wahl hauptsächlich nach deren Verfügbarkeit und nach deren Preis. Praktisch wird man daher vor allem mit den Ammoniumsalzen IIIa arbeiten, wobei das handelsübliche und leicht herzustellende Tetraethylammoniumbromid an erster Stelle zu nennen ist. Daneben sind diejenigen Verbindungen IIIa hervorzuheben, in denen drei der Reste R niedere Alkylgruppen wie die Methyl- oder Ethylgruppe und der vierte den Benzylrest oder einen unverzweigten C₆- bis C₁₈-Alkylrest bedeuten.

Unter den Phosphoniumsalzen IIIb sind diejenigen am besten zugänglich, die sich vom Triphenylphosphin ableiten und deren vierter Substituent durch Quaternierung mit einem C₁- bis C₆-Alkylbromid in das Molekül eingeführt wurde.

Als geeignetes Sulfoniumsalz IIIc sei beispielsweise das leicht herstellbare Trimethylsulfoniumiodid genannt. Im allgemeinen sind die Ammonium- und Phosphoniumsalze indes besser geeignet als die Sulfoniumsalze.

Allgemein können die Kohlenwasserstoffreste R in den Verbindungen IIIa bis IIIc verzweigte oder vorzugsweise unverzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen, Aralkylgruppen wie die Benzylgruppen, die Cyclohexylgruppe und aromatische Gruppen wie die Phenyl- oder die p-Tolylgruppe bedeuten. Ferner können Alkylreste R auch miteinander verbunden sein, etwa unter Ausbildung eines Piperidinringes. Als Anionen kommen außer Halogen beispielsweise Sulfat und Nitrat in Betracht.

Häufig, und zwar besonders im Falle der Oniumbromide, ist es nicht erforderlich, von den Salzen IIIa bis IIIc selber auszugehen, sondern es genügt, deren Vorprodukte Base und Quaternierungsreagens einzusetzen, aus denen sich die wirksamen Quaternierungsprodukte IIIa bis IIIc von selber bilden.

Als Metallsalze kommen Salze von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Übergangsmetallen, insbesondere von zweiwertigen Übergangsmetallen, in Betracht, beispielsweise Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Aluminium-, Mangan(II)-, Eisen(II)-, Nickel(II)-, Kupfer(II)-, Zink-, Cadmium- oder Blei(II)-Salze. Als Anionen für diese Salze eignen sich Sulfat, Nitrat, Phosphat, Carbonat, Acetat, Formiat sowie vor allem Halogenide wie Chlorid, Bromid und Iodid. Besonders gute Resultate erzielt man mit Zinksalzen wie Zinksulfat, Zinknitrat, Zinkphosphat, Zinkcarbonat,

Zinkacetat, Zinkformiat, Zinkchlorid, Zinkbromid oder Zinkiodid. Man kann selbstverständlich auch Mischungen derartiger Metallsalze einsetzen, das gleiche gilt auch für die oben genannten Oniumsalze. Auch Mischungen von Oniumsalzen mit Metallsalzen sind
5 möglich und zeigen in einigen Fällen sogar überraschende Vorteile.

Die Menge der als Katalysatoren eingesetzten Oniumsalze und/oder der Metallsalze ist im Prinzip beliebig, da sie offensichtlich
10 lediglich einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, deren Größenordnung sich ihrerseits nach der Art des eingesetzten Oxirans II richtet. Für die technisch befriedigenden Reaktionszeiten von etwa 0,5 bis 5 h benötigt man in der Regel etwa 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Oxiran II.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Katalysatoren Alkalimetallbromide, Alkalimetalliodide, Tetraalkylammoniumbromide, Tetraalkylammioniumiodide, Halogenide zweiwertiger Metalle oder Mischungen hieraus ein.

20 In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform setzt man als Katalysatoren eine Mischung aus Oniumsalzen, insbesondere Ammonium-, Phosphonium- und/oder Sulfoniumsalzen der allgemeinen Formel IIIa bis IIIc, und Zinksalzen, insbesondere den oben
25 explizit genannten, ein. Die wirksamen Mengen der Zinksalze liegen hierbei je nach der Reaktivität des eingesetzten Oxirans, der Aktivität des Oniumsalzes und den sonstigen Reaktionsbedingungen zwischen 0,1 bis 1,0 mol, vorzugsweise zwischen 0,3 und 0,7 mol, pro Mol des Oniumsalzes. Im Falle der Verwendung von
30 Zinkbromid betragen diese Mengen im allgemeinen 0,2 bis 0,8 mol, vorzugsweise 0,3 bis 0,5 mol, pro Mol des Oniumsalzes.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann ohne Lösungsmittel durchgeführt werden, jedoch kann ein inertes Lösungsmittel wie Dioxan,
35 Toluol oder Aceton, normalerweise in Mengen von etwa 10 bis 100 Gew.%, bezogen auf das eingesetzte Oxiran II, mitverwendet werden. Ist das Verfahrensprodukt I unter den Reaktionsbedingungen flüssig, verwendet man zweckmäßigerweise dieses als Lösungsmittel. Es hat sich in solchen Fällen als günstig
40 erwiesen, den Katalysator in dem Verfahrensprodukt zu lösen und diese Lösung zuzudosieren, wobei praktisch keine weiteren Lösungsmittel im Umsetzungsreaktor zugegen sind. Hierbei beträgt die Konzentration des Katalysators im Verfahrensprodukt I üblicherweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%;
45 das molare Verhältnis von in der gleichen Zeiteinheit zugegebener Eduktmenge II zu mit dem Katalysator zugegebenem Verfahrens-

produkt I liegt in der Regel bei 100:1 bis 1:1, insbesondere 50:1 bis 2:1.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren setzt man die Eduktströme an
5 Oxiran II und Kohlendioxid vorzugsweise im molaren Verhältnis von 1:1 bis 1:1,05, insbesondere 1:1 bis 1:1,02, ein. Ein möglicher leichter Überschuß an Kohlendioxid ist durch die Verluste an Kohlendioxid beim Entspannen des Druckes bedingt.

- 10 Normalerweise erzielt man mit dem erfindungsgemäßen Verfahren praktisch quantitative Umsätze an II, in der Regel mindestens 99 %, insbesondere mindestens 99,5 %, vor allem mindestens 99,9 %, wonach man das Reaktionsgemisch im Prinzip wie üblich aufarbeitet. Hierbei anfallende katalysatorhaltige Rückstände
15 können meist mehrmals für weitere Reaktionsansätze verwendet werden, bis ein eingesetztes Metallsalz infolge der nie ganz auszuschließenden Spuren von Wasser durch Hydrolyse deaktiviert worden sind.
- 20 Um ein hochreines Produkt zu erhalten, ist bei geeigneter Kombination aus Reaktionsbedingungen und Katalysatorart und -konzentration in der Regel nur eine Abtrennung des Katalysators und des nicht umgesetzten Oxirans erforderlich. Die Abbrennung und Rückführung des Katalysators ist auch aus wirtschaftlichen
25 Gesichtspunkten empfehlenswert. Die Aufarbeitung des Produktes kann auf mehrere Weisen erfolgen. Im allgemeinen ist es erforderlich, zunächst durch Entspannung das gelöste Kohlendioxid zu entfernen. Sowohl zur Katalysatorabtrennung als auch zur Oxiranentfernung können die üblichen verfahrenstechnischen
30 Methoden wie Destillation, Extraktion oder Strippen eingesetzt werden.

Nach den bisherigen Beobachtungen ist das gute Gelingen des erfindungsgemäßen Verfahrens von der Art des eingesetzten Oxirans
35 (Epoxids) II nicht abhängig, sofern der Rest R^1 , wie sich allerdings von selbst versteht, keine sauren Substituenten enthält, welche unter Öffnung des Oxiranringes zu Nebenreaktionen Anlaß geben.

40 Als Reste R^1 seinen neben Wasserstoff genannt:

- gesättigte und ungesättigte verzweigte und unverzweigte aliphatische Reste mit bis zu 40 C-Atomen, insbesondere bis zu 18 C-Atomen,

- iso- oder heterocyclische cycloaliphatische Gruppen mit vorzugsweise 5 bis 7 Ringgliedern,
- iso- oder heterocyclische aromatische Gruppen und
- 5 - gemischte Reste mit Gruppierungen der vorgenannten Art, beispielsweise araliphatische Reste wie die Benzylgruppe.

Die Gruppe können Substituenten wie Halogen, Nitrogruppen, freie
10 oder substituierte Aminogruppen, Hydroxylgruppen, Formylgruppen oder Cyangruppen tragen oder Ether-, Keton- oder Estergruppierungen enthalten.

Bei den Resten R^2 und R^3 handelt es sich in der Regel um
15 Wasserstoff oder die Methylgruppe sowie um solche Reste, die miteinander zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sind, wofür Cyclohexenoxid als Verbindung II ein Beispiel ist. Enthält II zwei Oxiranringe mit jeweils einer (CH_2-) -Gruppierung, so enthält man die entsprechenden Bis-Dioxolane I. Oxiranringe,
20 die an beiden C-Atomen substituiert sind, werden in der Regel langsamer angegriffen als solche, die nur an einem der C-Atome substituiert sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform stellt man mit dem
25 erfindungsgemäßen Verfahren 1,3-Dioxolan-2-one der allgemeinen Formel I her, in der der Rest R^1 für Wasserstoff oder eine C_1 - bis C_{18} -Alkylgruppen, insbesondere eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe, steht. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich in ganz besonderem Maße zur Herstellung von Ethylencarbonat oder Propylencarbonat,
30 daneben aber auch zur Herstellung der entsprechenden Carbonate aus Isobutylenoxid, Styroloxid oder Epichlorhydrin.

Die Verfahrensprodukte I sind wertvolle Zwischenprodukte für organische Synthesen. Darüber hinaus finden Ethylen- und
35 Propylencarbonat in größerem Umfang Verwendung als Lösungsmittel, vor allem in der Synthesefaserindustrie.

Beispiel 1 - Herstellung von Propylencarbonat

40 Der verwendete Reaktor wies einen ersten (oberen) Reaktorteil (Schlaufenreaktor) mit einem externem Kreislaufstrom mit externem Wärmeaustauscher, über den die Reaktionstemperatur auf $120^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ gehalten wurde, und einen zweiten (unteren) Reaktorteil, bestehend aus einer fünfstufigen Gegenstromblasensäulenkaskade, die
45 bei Temperaturen von 122°C (in der obersten Stufe) bis 130°C (in

der untersten Stufe) arbeitete, auf. Der Reaktor wurde in allen Teilen mit einem Druck von 16 bar betrieben.

In den oberen Reaktorteil wurden 2,00 kg/h Propylenoxid sowie
5 0,456 kg/h einer Lösung von 12 Gew.-% eines Zinkbromid/Tetraethylammoniumbromid-Gemisches im Gew.-Verhältnis 1 zu 2 als Katalysator in Propylencarbonat gelöst kontinuierlich eingespeist. Am Boden der untersten Stufe der Blasensäulenkaskade wurden 1,52 kg/h Kohlendioxid kontinuierlich zugeführt und gleichzeitig 4,00
10 kg/h Produkt kontinuierlich entnommen. Das entnommenen Propylencarbonat gelöst wies einen Gehalt an Propylenoxid von nur ca. 200 ppm auf, Nebenprodukte wie Aceton und Propionaldehyd waren in einer Konzentration von deutlich weniger als 200 ppm vorhanden. Der Umsatz, bezogen auf eingesetztes Propylenoxid, betrug 99,9 %.

15

Beispiel 2 - Herstellung von Ethylencarbonat

Es wurden der gleiche Reaktor und die gleichen Reaktionsparameter wie in Beispiel 1 verwendet.

20

In die obere Reaktorstufe wurden 1,52 kg/h Ethylenoxid sowie 0,27 kg/h einer Lösung von 12 Gew.-% eines Zinkbromid/Tetraethylammoniumbromid-Gemisches im Gew.-Verhältnis 1 zu 2 als Katalysator in Ethylencarbonat gelöst kontinuierlich eingespeist. Am Boden der
25 untersten Stufe der Blasensäulenkaskade wurden 1,52 kg/h Kohlendioxid kontinuierlich zugeführt und gleichzeitig 3,30 kg/h Produkt kontinuierlich entnommen. Das entnommene Ethylencarbonat wies einen Gehalt an Ethylenoxid von weniger als 100 ppm auf, Nebenprodukte wie Acetaldehyd waren in einer Konzentration von
30 nur ca. 10 ppm vorhanden. Der Umsatz, bezogen auf eingesetztes Ethylenoxid, betrug 99,95%.

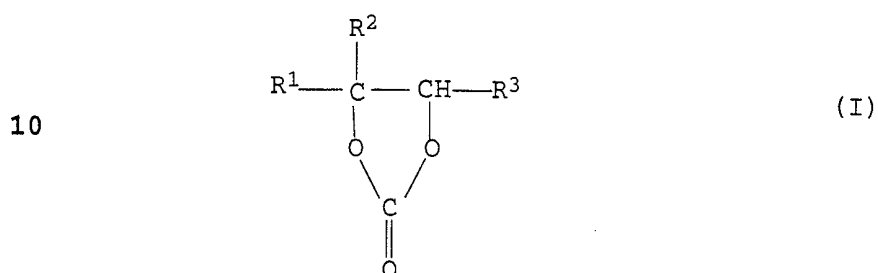
35

40

45

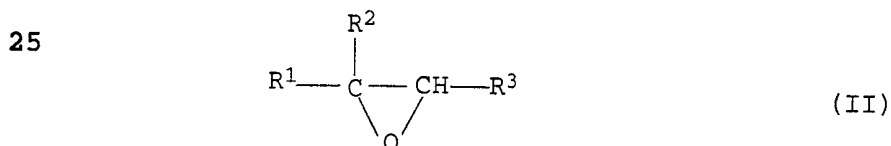
Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von
 5 1,3-Dioxolan-2-onen der allgemeinen Formel I



- 15 in der R^1 für Wasserstoff oder einen organischen Rest mit bis zu 40 C-Atomen steht und R^2 und R^3 jeweils Wasserstoff oder eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe bedeuten, wobei R^2 und R^3 auch
 20 miteinander zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

durch Umsetzung eines Oxirans der allgemeinen Formel II



- 30 mit Kohlendioxid in flüssiger Phase in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in einem zweiteiligen Reaktor durchführt, bei dem im ersten Teil die Umsetzung unter Rückvermischung bis zu einem Umsatz des Oxirans II von mindestens 80 %, insbesondere mindestens
 35 90 %, geführt und im zweiten Teil die Umsetzung unter nicht rückvermischenden Bedingungen vervollständigt wird, wobei das Kohlendioxid im gesamten Reaktor im Gegenstrom zum Oxiran II geführt wird.
- 40 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das frische Oxiran II sowie den frischen Katalysator dem ersten Teil des Reaktors und das frische Kohlendioxid dem zweiten Teil des Reaktors zuführt.

12

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung im ersten Teil des Reaktors isotherm unter Abfuhr der Reaktionswärme durchführt.
- 5 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionswärme durch einen internen oder externen Wärmeaustauscher mit einem Volumenstrom vom 30fachen bis 500fachen des Durchsatzes durch den Reaktor abführt.
- 10 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man im zweiten Reaktorteil die Umsetzung bis zu einem Umsatz des Oxirans II von mindestens 99 %, insbesondere mindestens 99,5 %, vervollständigt.
- 15 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man den Reaktor in beiden Teilen bei einem Druck von 2 bis 50 bar, insbesondere von 5 bis 40 bar, betreibt.
- 20 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man den Reaktor in beiden Teilen bei Temperaturen von 70 bis 150°C, insbesondere von 90 bis 145°C, betreibt.
- 25 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das Oxiran II und das Kohlendioxid im molaren Verhältnis von 1:1 bis 1:1,05 einsetzt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Oniumsalze oder Metallsalze oder Mischungen hieraus einsetzt.
- 30 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Alkalimetalliodide, Alkalimetallbromide, Tetraalkylammoniumiodide, Tetraalkylammoniumbromide, Halogenide zweiwertiger Metalle oder Mischungen hieraus einsetzt.
- 35 11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10 zur Herstellung von 1,3-Dioxolan-2-onen I, in der der Rest R¹ für Wasserstoff oder eine C₁- bis C₁₈-Alkylgruppe steht.
- 40 12. Verfahren nach Anspruch 11 zur Herstellung von Ethylencarbonat oder Propylencarbonat.