

---

Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8004012**

Nederland

⑲ NL

---

- ⑤4 **Werkwijze ter bereiding van alkyleencarbonaten uit alkenen.**
- ⑤1 Int.CP.: C07D317/36.
- ⑦1 Aanvrager: Atlantic Richfield Company te Los Angeles, Californië, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.  
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade  
Dr. Kuyperstraat 6  
2514 BB 's-Gravenhage.

- 
- ②1 Aanvraag Nr. 8004012.
- ②2 Ingediend 11 juli 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 23 augustus 1979.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 68997 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

- 
- ④3 Ter inzage gelegd 25 februari 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

---

Werkwijze ter bereiding van alkyleencarbonaten uit alkenen.

De cyclische carbonaatesters van vicinale diolen zijn in de techniek algemeen bekend en kunnen worden bereid door reactie van de overeenkomstige chloorhydrienen met ofwel natriumhydrogeencarbonaat onder een kooldioxyde-druk ofwel met een  
5 alkalimetaalcarbonaat. Dergelijke esters kunnen eveneens worden bereid door reactie tussen vicinale chloorhydrienen en diëthylamine onder kooldioxyde-druk. Al deze processen vereisen de toepassing van een stoichiometrische hoeveelheid base.

Een andere procedure voor de bereiding van cyclische alkyleencarbonaatesters omvat de reactie tussen een alkyleenepoxyde en kooldioxyde onder hoge druk in de vloeistoffase in tegenwoordigheid van een katalysator. Typische katalysatoren zijn onder andere kwaternaire ammoniumhalogeniden, kwaternaire ammoniumhydroxyden, natriumhydrogeencarbonaat, ionuitwisselaarharsen,  
15 bis-(aminoethoxy)-tin-verbindingen en polygehalogeneerde, 5- of 6-ringen bevattende koolwaterstoffen. Dergelijke processen vereisen de toepassing van kostbaar alkyleenepoxyde als uitgangsmateriaal voor de bereiding van de cyclische carbonaatester.

Twee procedures voor de directe bereiding van cyclische carbonaatesters uit alkenen zijn in de literatuur beschreven. Volgens het Amerikaanse octrooischrift 3.025.305 worden een alkeen, kooldioxyde en zuurstof met elkaar in reactie gebracht in de vloeistoffase in tegenwoordigheid van een tweevoudig katalysatorsysteem. Eén component van de katalysator is een zout of  
25 een andere verbinding van een zwaar metaal en de tweede katalysatorcomponent is een kwaternair ammoniumhydroxyde of -halogenide. Volgens het Amerikaanse octrooischrift 4.009.183 worden cyclische carbonaatesters bereid door reactie van een alkeen met kool-

dioxyde en zuurstof in tegenwoordigheid van jodium of een metaal-jodide en een zuurstofdrager, zoals geactiveerd mangaandioxyde of natriumnitriet. Bij elke van deze procedures is de snelheid van de vorming van de carbonaatester laag. Bij de tweede procedure is  
5 een tweede trap nodig voor de regeneratie van de zuurstofdrager, die gebruikt wordt in een stoichiometrische overmaat.

De uitvinding heeft betrekking op de bereiding van cyclische alkyleencarbonaatesters en omvat de reactie in de vloeistoffase van een cyclisch of lineair alkeen met 2-15 koolstofatomen met kooldioxyde bij een temperatuur van 50-160°C bij  
10 een totale druk van 14 tot ongeveer 140 kg/cm<sup>2</sup> en een pH tussen ongeveer 4 en 8 in tegenwoordigheid van zuurstof of een zuurstofbevattend gas en een katalytische hoeveelheid van een mengsel van (a) jodium of een jodide van een metaal, gekozen uit groepen IA, IB, IIA, IIB, VB, VIIB en VIII van het periodiek systeem en (b)  
15 een katalytische ijzerverbinding, koperbinding of mengsel daarvan, afgezet op een inert dragermateriaal, en de winning van de resulterende cyclische alkyleencarbonaatester.

De werkwijze volgens de uitvinding vormt de cyclische alkyleencarbonaatesters met een hoge selectiviteit en bij  
20 hoge snelheden direct uit het overeenkomstige alkeen in één trap zonder toepassing van zuurstofdragers, die een regeneratie in een afzonderlijke trap vereisen, of grote hoeveelheden van basische metaalcarbonaten. Bovendien voorziet deze werkwijze in een veel  
25 meer doeltreffend gebruik van de katalytische ijzerverbinding, koperbinding of mengsel daarvan.

Volgens de uitvinding wordt een cyclisch of lineair alkeen met 2-15 koolstofatomen in een autoclaaf of een willekeurige andere drukreactor in reactie gebracht met kooldioxyde  
30 en zuurstof bij verhoogde temperatuur en druk in tegenwoordigheid van een katalysator, bevattende jodium of een jodide van een metaal, gekozen uit groepen IA, IB, IIA, IIB, VB, VIIB en VIII van het periodiek systeem, en een katalytische ijzerverbinding, koperbinding of mengsel daarvan, afgezet op een inerte dragermateriaal. De volgorde van de toevoeging van de reactiecomponenten,  
35 katalysatoren, oplosmiddelen, etc., is niet van essentieel belang.

Ieder willekeurig cyclisch of lineair alkeen met 2-15 koolstofatomen kan worden gebruikt bij de werkwijze volgens de uitvinding. Bij voorkeur bevat het alkeen 2 tot ongeveer 6 koolstofatomen en meer in het bijzonder is het alkeen bij voorkeur  
5 een  $\alpha$ -alkeen, dat wil zeggen dat het een eindstandige koolstof-koolstof-dubbelbinding bevat. Etheen, propaan, butenen, pentenen, hexenen en cyclohexeen zijn voorbeelden van alkenen, die in het bijzonder de voorkeur genieten.

De metaaliodiden, die gebruikt kunnen worden in  
10 het katalytische systeem voor deze werkwijze, worden gekozen uit groepen IA, IB, IIA, IIB, VB, VIIB en VIII van het periodiek systeem. De metaaliodiden, die gebruikt kunnen worden, omvatten bijvoorbeeld lithiumjodide, kaliumjodide, cuprojodide, calciumjodide, magnesiumjodide, zinkjodide, cadmiumjodide, vanadiumjodide, man-  
15 gaanjodide, ijzerjodide, cobaltjodide en dergelijke. De hoeveelheid metaaliodide, die gebruikt kan worden bij deze uitvinding, ligt in het algemeen in het traject van 0,5-90 mol.%, gebaseerd op de alkeen-reactiecomponent. Bij voorkeur bedraagt de te gebruiken hoeveelheid metaaliodide 15-50 mol.% van het gebruikte  
20 alkeen.

Teneinde de cyclische carbonaatesters met een hoge snelheid te bereiden moet een katalytische ijzerverbinding of een katalytische koperbinding of een combinatie van dergelijke ijzer- en koperbindingen, ondersteund door een inerte  
25 drager met een hoog specifiek oppervlak, worden gebruikt als een gedeelte van het katalysatorsysteem, dat bij deze werkwijze wordt toegepast. Zoals blijkt uit de onderstaande voorbeelden resulteert de gezamenlijke toepassing van zowel een ijzerverbinding als een koperbinding in het katalysatorsysteem in een verhoogde  
30 snelheid van de carbonaatester-vorming in vergelijking met die welke wordt verkregen bij toepassing van ofwel de ijzerverbinding, ofwel de koperbinding alleen. De ijzer- en koperbindingen kunnen onafhankelijk worden afgezet op afzonderlijke dragers met een hoog specifiek oppervlak of kunnen samen worden afgezet op  
35 dezelfde drager.

De ijzerverbinding, afgezet op het inerte drager-

materiaal, is bij voorkeur aanwezig in een hoeveelheid overeenkomende met 0,01-20 gew.% als ijzer-ion met betrekking tot het dragermateriaal en is meer bij voorkeur aanwezig in een hoeveelheid overeenkomende met ongeveer 0,1-10 gew.% als ijzer-ion met betrekking tot het dragermateriaal. IJzerverbindingen, die geschikt zijn voor de afzetting op de drager, omvatten bijvoorbeeld ferrojodide, ferro- en ferri-bromiden, ferro- en ferrichloriden, ferro- en ferrinitraten, ferro- en ferrisulfaten, ferro- en ferrihydroxyden en -oxyden en dergelijke.

De koperverbinding, die wordt afgezet op het dragermateriaal, is bij voorkeur aanwezig in een hoeveelheid overeenkomende met ongeveer 0,01-20 gew.% als koper-ion met betrekking tot het dragermateriaal en is meer bij voorkeur aanwezig in een hoeveelheid overeenkomende met ongeveer 0,1-10 gew.% als koperion met betrekking tot het dragermateriaal. Koperverbindingen, die geschikt zijn voor de afzetting op het dragermateriaal, omvatten bijvoorbeeld cuprisulfaat, cupro- of cupribromiden, cupro- of cuprichloriden, cuprojodide, cupriperchloraat, cuprinitraat, cupriacetaat, cupro- en cupricarbonaten, cupro- en cuprioxyden en dergelijke.

Het gebruikte dragermateriaal kan een willekeurig geschikt inert materiaal zijn. Materialen, die geschikt kunnen worden gebruikt als katalysatordrager, zijn bijvoorbeeld siliciumoxyde, aluminiumoxyde, siliciumoxyde-aluminiumoxyde, titaandioxyde, zirkoniumdioxyde, magnesiumoxyde en koolstof. Het specifieke oppervlak van het dragermateriaal bedraagt bij voorkeur 10 tot ongeveer  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$  en meer bij voorkeur tenminste  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ .

De hoeveelheid ondersteunde ijzer- en/of koperkatalysator, die wordt gebruikt, kan ongeveer 0,1-95 gew.% met betrekking tot de gebruikte hoeveelheid alkeen bedragen en is bij voorkeur ongeveer 5-50 gew.% met betrekking tot de gebruikte hoeveelheid alkeen.

Oplosmiddelen, die geschikt kunnen worden gebruikt bij de werkwijze volgens de uitvinding voor de vorming van het reactiemedium, zijn bijvoorbeeld water of mengsels van water en een met water mengbaar organisch oplosmiddel. Organische oplosmid-

delen, die geschikt kunnen worden gebruikt bij de werkwijze volgens de uitvinding, zijn bijvoorbeeld acetonitril, N.N'-dimethylformamide, dioxan, propyleen-1.2-diol, sulfolan, tertiair butylalkohol, tetrahydrofuran en dergelijke. De verhouding van het  
5 volume water tot het volume organisch oplosmiddel, die kan worden gebruikt, is niet aan scherpe grenzen gebonden, maar bedraagt bij voorkeur ongeveer 10:1 tot ongeveer 1:10. Meer bij voorkeur varieert deze verhouding tussen ongeveer 5:1 en ongeveer 1:5.

De reactietemperatuur, waarbij de werkwijze kan  
10 worden uitgevoerd, kan variëren tussen ongeveer 50 en 160°C. De voorkeurstemperatuur ligt tussen ongeveer 80°C en 130°C.

De partiële kooldioxyde-druk, die kan worden gebruikt bij de werkwijze volgens de uitvinding, zal in het algemeen variëren tussen ongeveer 1,05 en 70 kg/cm<sup>2</sup> absoluut. De partiële  
15 kooldioxyde-druk, die de voorkeur geniet, ligt tussen ongeveer 7 en ongeveer 49 kg/cm<sup>2</sup> absoluut.

De hoeveelheid zuurstof, die kan worden gebruikt bij de werkwijze volgens de uitvinding, moet natuurlijk tenminste de stoichiometrische hoeveelheid zijn, die nodig is met betrekking  
20 tot het uitgangsalkeen, maar een stoichiometrische overmaat zuurstof kan worden toegepast. Een kleine stoichiometrische overmaat zuurstof wordt bij voorkeur gebruikt bij de werkwijze volgens de uitvinding. De zuurstof kan worden gebruikt als zuivere zuurstof, kan in de vorm zijn van een zuurstof bevattend gas, zoals lucht,  
25 of kan worden verdund met een inert gas, zoals stikstof, argon, etc. De partiele zuurstof-druk, die kan worden gebruikt bij de werkwijze volgens de uitvinding, varieert bij voorkeur tussen ongeveer 0,7 en ongeveer 28 kg/cm<sup>2</sup> absoluut en meer bij voorkeur tussen ongeveer 3,5 en 14 kg/cm<sup>2</sup> absoluut. De partiële zuurstof-  
30 druk moet zodanig worden geregeld, dat de vorming van explosieve mengsels gedurende de uitvoering van de carboxyleringsreactie wordt voorkomen.

De bij de werkwijze volgens de uitvinding toe te  
passen totale druk kan variëren tussen ongeveer 14 en ongeveer  
35 114 kg/cm<sup>2</sup> (afgelezen druk). De totale druk, die bij voorkeur wordt gebruikt bij de werkwijze volgens de uitvinding, ligt tussen onge-

veer 56 en 112 kg/cm<sup>2</sup>.

Ter verkrijging van een hoge opbrengst aan gewenst produkt moet de pH van de reactie worden gehandhaafd op ongeveer 4-8 en bij voorkeur 5-7.

5 De uitvinding wordt verder toegelicht maar niet beperkt door de volgende voorbeelden.

Voorbeelden I-III illustreren de reeds bekende processen voor de directe oxydatieve carboxylering van alkenen onder vorming van cyclische alkyleencarbonaatesters. Voorbeelden IV-XXVII illustre-  
10 ren de werkwijze volgens de uitvinding.

#### Voorbeeld I

In een geroerde "Hastelloy C" autoclaaf van 500 cm<sup>3</sup> werden gebracht 14,0 g geactiveerd mangaandioxyde, 17,0 g jodium, 60 ml water, 80 ml acetonitril, 16,0 g propeen en kooldioxyde tot  
15 een druk van 24,5 kg/cm<sup>2</sup> absoluut. Het reactiemengsel werd gedurende 8 uren onder roeren op 70°C verhit. Na de afkoeling van het reactiemengsel tot 25°C werd de autoclaaf langzaam geventileerd. Het vloeibare produkt werd geanalyseerd door gas-vloeistof-chromatografie, waarbij de aanwezigheid werd vastgesteld van 8 mmol propyleenoxyde, 71 mmol propyleencarbonaat en 66 mmol propyleenjood-  
20 hydrienen. De produktiviteitssnelheid was 0,1 mol/g.-ionmetaal/uur.

#### Voorbeeld II

In een reactor als beschreven in voorbeeld I werden gebracht 10,6 g cuprojodide, 2,8 g natriumnitriet, 120 ml wa-  
25 ter, 30 ml acetonitril, 16,0 g propeen, kooldioxyde tot een druk van 13,3 kg/cm<sup>2</sup> absoluut en zuurstof tot een druk van 6,3 kg/cm<sup>2</sup> absoluut. Het reactiemengsel werd gedurende 3 uren onder roeren op 70°C verhit. Na de afkoeling tot 25°C werd de autoclaaf geventileerd. Uit de gas-vloeistof-chromatografische analyse van het  
30 vloeibare produkt bleek de aanwezigheid van 2 mmol propyleenoxyde, 19 mmol propyleencarbonaat en 10 mmol propyleenjoodhydrienen. De produktiviteitssnelheid bedroeg 0,2 mol/g.-ion metaal/uur.

#### Voorbeeld III

In een reactor als beschreven in voorbeeld I werden gebracht 8,6 g ferrojodide, 3,3 g cuprisulfaat, 9,2 g kalium-  
35 jodide, 11,1 g calciumcarbonaat, 120 ml water, 30 ml sulfolan,

16,0 g propeen, kooldioxyde tot een druk van 42 kg/cm<sup>2</sup> absoluut en zuurstof tot een druk van 4,55 kg/cm<sup>2</sup> absoluut. Het reactiemengsel werd gedurende 5 uren onder roeren op 120°C verhit. Zuurstof (0,7 kg/cm<sup>2</sup> absoluut) werd toegevoegd na elk uur van de reactie. Na de afkoeling van het reactiemengsel tot 25°C werd de autoclaaf geventileerd. De vaste katalysator werd teruggewonnen door filtratie en het vloeibare produkt werd geanalyseerd door gasvloeistof-chromatografie, waarbij de aanwezigheid bleek van 73 m, mol propyleencarbonaat, 59 mmol propyleenglycol, 13 mmol propyleen-  
 5 joodhydrienen, 12 mmol aceton en 3 mmol propionaldehyde. De produktiviteitssnelheid was 0,8 mol/gramion metaal/uur.

#### Voorbeeld IV

Een Hastelloy C autoclaaf van 500 cm<sup>3</sup> werd voorzien van een uit roestvrij staal draadgaas vervaardigde kruisvormige mand, bevestigd aan de as van de mechanische roerder, waarin de katalysator aanwezig was. Aan deze reactor werden toegevoerd  
 15 21,0 g katalysator, bestaande uit 2,2 g ferrojodide en 0,8 g cuprisulfaat, afgezet op koolstof met een specifiek oppervlak van ongeveer 1200 m<sup>2</sup>/g, 23,0 g propeen, 37,1 g kaliumjodide, 240 ml water, 60 ml sulfolan, kooldioxyde tot een druk van 42 kg/cm<sup>2</sup> absoluut en zuurstof tot een druk van 4,2 kg/cm<sup>2</sup> absoluut. Het reactiemengsel werd gedurende 3 uren bij 120°C geroerd. De totale druk werd gehandhaafd door toevoeging van hoeveelheden van 0,7 kg/cm<sup>2</sup> zuurstof al naar gelang dit nodig bleek. Het reactiemengsel  
 20 werd afgekoeld tot ongeveer 25°C en de druk werd zorgvuldig verminderd. Uit de analyse van het vloeibare produkt door gasvloeistof-chromatografie bleek de aanwezigheid van 3 mmol propyleen-oxyde, 3 mmol propionaldehyde, 17 mmol aceton, 13 mmol propyleen-joodhydrienen, 134 mmol propyleenglycol en 164 mmol propyleencarbonaat. De produktiviteitssnelheid was 3,04 molen/gramion metaal/  
 25 uur.

#### Voorbeeld V

Een proef werd uitgevoerd onder dezelfde omstandigheden als in voorbeeld IV met deze uitzondering, dat 20,3 g van een katalysator, bestaande uit 2,1 g ferrojodide en 0,3 g cuprisulfaat, afgezet op siliciumoxyde met een oppervlak van  
 35

700 m<sup>2</sup>/gram, en 16,6 g propeen werden toegevoerd aan de reactor. Na 3 uren bleek uit de gas-vloeistof-chromatografie de aanwezigheid van 2 mmol propyleenoxyde, 0,5 mmol propionaldehyde, 1 mmol aceton, 6 mmol propyleenjoodhydrienen, 117 mmol propyleenglycol en 82 mmol propyleencarbonaat. De produktiviteitssnelheid was 8,0 mmol/gramion metaal/uur.

#### Voorbeeld VI

De procedure van voorbeeld IV werd herhaald onder gebruikmaking van 10,0 g van een katalysator, bestaande uit 1,2 g ferrojodide en 0,4 g cuprisulfaat, afgezet op siliciumoxyde van ongeveer 400 m<sup>2</sup>/g, en 20,0g propeen. Na 3 uren bleek uit de analyse door gas-vloeistof-chromatografie de aanwezigheid van 4 mmol propionaldehyde, 8 mmol aceton, 2 mmol propyleenjoodhydrienen, 26 mmol propyleenglycol en 105 mmol propyleencarbonaat. De produktiviteitssnelheid was 7,6 molen/gramion metaal/uur.

#### Voorbeelden VII-IX

Drie proeven werden uitgevoerd onder gebruikmaking van dezelfde katalysator als in voorbeeld VI en onder toepassing van de procedure van voorbeeld IV met deze uitzondering, dat de toegepaste partiële zuurstofdruk werd gevarieerd en geen verdere zuurstof werd toegevoegd gedurende de uitvoering van de proeven. De verkregen resultaten zijn aangegeven in onderstaande tabel A.

Tabel A

<u>Proef</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
Lading (gram)			
	19,1	19,6	14,2
5	1,2	1,2	1,2
	0,4	0,4	0,4
	37,1	37,0	38,0
	2,73	7,156	9,52
Produkten (mmolen)			
10	geen	1	1
	2	2	2
	5	4	8
	3	1	1
	5	17	22
15	35	57	66
	2,6	4,3	5,2
(molen/gramion metaal/uur)			

Voorbeelden X-XIII

20 Een reeks proeven werd uitgevoerd onder toepassing van dezelfde procedures als in voorbeeld IV met deze uitzondering, dat de gebruikte katalysator bestond uit ongeveer 0,2 g ferrojodide en ongeveer 0,1 g cuprisulfaat per gram katalysator, afgezet op koolstof met een specifiek oppervlak van ongeveer 1100 m<sup>2</sup>/g, de gebruikte partiële zuurstofdruk 7 kg/cm<sup>2</sup> absoluut bedroeg en geen verdere zuurstof werd toegevoerd gedurende de proef. De partiële kooldioxyde-druk werd gevarieerd. De verkregen resultaten zijn aangegeven in onderstaande tabel B.

30

Tabel B

<u>Proef</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>
Lading (gram)				
5 Propeen	27,0	24,6	21,2	10,1
Katalysator	15,3	15,5	14,5	15,0
FeJ <sub>2</sub>	2,5	2,6	2,4	2,5
CuSO <sub>4</sub>	1,3	1,3	1,2	1,3
KJ	38,0	38,1	37,5	38,2
CO <sub>2</sub> kg/cm <sup>2</sup> (absoluut)	7	21	28	38,5
10 Reactieduur (uren)	5	3	5	5
Produkten (mmolen)				
Propionaldehyde	4	3	3	2
Aceton	20	11	12	10
Propyleenjoodhydrienen	4	2	2	2
15 Propyleenglycol	50	26	47	55
Propyleencarbonaat	73	60	92	99
25 Produktiviteit (molen/ gram ion metaal/uur)	1,9	2,1	2,0	2,1

20 Voorbeeld XIV-XVI

Een reeks proeven werd uitgevoerd onder gebruikmaking van 6,6 g van dezelfde katalysator als gebruikt in voorbeelden X-XVIII. De proefomstandigheden waren nagenoeg dezelfde als die welke zijn aangegeven in voorbeeld IV met deze uitzondering, dat de toegepaste partiële zuurstofdruk 7 kg/cm<sup>2</sup> absoluut was en de hoeveelheid kaliumjodide, aanwezig in de charge, werd gevarieerd. De verkregen resultaten zijn aangegeven in onderstaande tabel C.

Tabel C

<u>Proef</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>
Lading (gram)			
5 Propeen	22,1	16,0	23,4
FeJ <sub>2</sub>	1,1	1,1	1,1
CuSO <sub>4</sub>	0,6	0,6	0,6
KJ	5,2	24,7	124,6
Reactieduur (uren)	5	4	5
Produkten (mmol)			
10 Propyleenoxyde	spoor	geen	2
Propionaldehyde	1	1	spoor
Aceton	4	2	2
Propyleenjoodhydrienen	1	1	2
Propyleenglycol	7	21	124
15 Propyleencarbonaat	24	27	34
Productiviteit (molen/gramion metaal/uur)	1,0	1,9	4,9

Voorbeelden XVII-XX

20 Een reeks proeven werd uitgevoerd, waarbij de reactietemperatuur werd gevarieerd. De gebruikte katalysator bestond uit 0,006 g ferrojodide en 0,015 g cuprisulfaat per gram katalysator, afgezet op koolstof met een specifiek oppervlak van ongeveer 1200 m<sup>2</sup>/g. De toegepaste proefomstandigheden waren nage-

25 noeg dezelfde als die welke zijn aangegeven in voorbeeld IV met deze uitzondering, dat de toegepaste partiële zuurstofdruk 14 kg/cm<sup>2</sup> absoluut was en de reactieduur 4 uren bedroeg. De verkregen resultaten zijn aangegeven in onderstaande tabel D.

30

Tabel D

<u>Proef</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>
Lading (gram)				
5 Propeen	24,0	15,7	17,8	18,7
Katalysator	13,3	13,7	16,2	12,7
KJ	38,1	37,5	37,7	38,6
Reactietemperatuur (°C)	80	100	120	140
Produkt (mmol)				
10 Propionaldehyde	1	1	1	1
Aceton	2	3	2	4
Propyleenjoodhydrienen	1	1	1	1
Propyleenglycol	2	9	49	89
Propyleencarbonaat	8	28	50	49
15 Produktiviteit (molen/gram ion metaal/uur)	2,3	6,8	14,0	25,2

Voorbeelden XXI-XXVI

Een reeks proeven werd uitgevoerd ter illustratie van de verscheidenheid van ondersteunde ijzer- en koperverbindingen, die als katalysatoren kunnen worden gebruikt bij de werkwijze volgens de uitvinding. De katalysatoren werden gebruikt als suspensies in het vloeibare reactiemengsel. De reactor was een Hastelloy C autoclaaf van 300 cm<sup>3</sup>, voorzien van een roerder van het waaier-type. De reactie-omstandigheden en de verkregen proefresultaten zijn aangegeven in onderstaande tabel E.

Tabel E

<u>Proef</u>	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>
Lading (gram)						
	20,4	18,0	18,8	16,6	9,8	9,3
5	5,0	5,0	2,5+2,5	5,0	3,3	3,0
	0,4	geen	0,2	geen	geen	0,5
	geen	0,4	0,2	0,4	0,4	0,2
	18,5	18,5	18,5	18,5	12,3	12,3
	150	150	140	150	100	95
10	42	42	42	42	42	42
	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
	120	120	120	120	120	120
	5	5	5	5	5	5
Produkten (mmolen)						
15	2	spoor	spoor	spoor	spoor	spoor
	3	2	2	spoor	1	1
	27	8	19	1	4	7
	3	2	5	5	spoor	1
20	7	15	11	7	10	16
	20	51	46	21	18	41
Productiviteit (molen/gramion- metaal/uur)						
	5,4	5,2	6,2	4,1	3,2	4,3

25

<u>Proef</u>	<u>Katalysator-beschrijving</u>
21	FeCl <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>
22	CuCl <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>
23	FeCl <sub>3</sub> + CuCl <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>
30	CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>
25	CuJ/SiO <sub>2</sub>
26	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>

8004012

Voorbeeld XXVII

Een proef werd uitgevoerd onder gebruikmaking van 10,0 g van een katalysator, bevattende 1,4 g ferrojodide en 1,0 g cuprisulfaat, afgezet op siliciumoxyde met een specifiek oppervlak van ongeveer 400 m<sup>2</sup>/g, onder toepassing van dezelfde procedure als in voorbeeld IV met deze uitzondering, dat 41,7 g 1-buteen het gebruikte alkeen was en de partiële zuurstofdruk 10,5 kg/cm<sup>2</sup> absoluut bedroeg. Na roeren gedurende 3 uren bleek uit de gasvloeistof-chromatografie van het vloeibare produkt de aanwezigheid van 2 mmol buteen-1.2-epoxyde, 1 mmol n-butyraldehyde, 5 mmol 2-butanon, 1 mmol 1-buteenjoodhydrienen, 29 mmol butaan-1.2-diol en 93 mmol van de cyclische carbonaatester van butaan-1.2-diol. De produktiviteit bedroeg 4,1 molen/gramion metaal/uur.

15

800 40 12

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze ter bereiding van een cyclische alkyleencarbonaatester, met het kenmerk, dat men in de vloeistof-fase een cyclisch of lineair alkeen met 2-15 koolstofatomen in reactie brengt met kooldioxyde bij een temperatuur van 50-160°C, een totale druk van 14 tot ongeveer 140 kg/cm<sup>2</sup> en een pH tussen 5 ongeveer 4 en 8 in tegenwoordigheid van zuurstof of een zuurstof bevattend gas en een katalytische hoeveelheid van een mengsel van

(a) jodium of een jodide van een metaal, gekozen uit groepen IA, IB, IIA, IIB, VB, VIIB en VIII van het periodiek systeem en

(b) een katalytische ijzerverbinding, koperverbinding of mengsel daarvan, afgezet op een inert dragermateriaal, en de gewenste cyclische alkyleencarbonaatester wint.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het alkeen propeen is.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat (a) wordt gekozen uit jodium, lithiumjodide, kaliumjodide, cuprojodide, calciumjodide, magnesiumjodide, zinkjodide, cadmiumjodide, vanadiumjodide, mangaanjodide, ijzerjodide en cobaltjodide.

4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat (a) aanwezig is in een hoeveelheid van 0,5-90 mol.%, gebaseerd op de alkeen-reactiecomponent.

5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat (b) een mengsel is van de katalytische ijzerverbinding en de katalytische koperverbinding, afgezet op een inert dragermateriaal.

6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat (b) aanwezig is in een hoeveelheid van ongeveer 0,1-95 mol.%, gebaseerd op de alkeen-reactiecomponent.

7. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de totale druk ongeveer 56-113 kg/cm<sup>2</sup> bedraagt.

8. Werkwijzen als beschreven in de beschrijving en/of voorbeelden.



800 40 12