



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8105596**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Bereiding van ethyleenglycol en ethers daarvan.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C07C 31/20, C07C 27/22, B01J 31/02.
- ⑦1 Aanvrager: Texaco Development Corporation te White Plains, New York, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. J.W.B. van Assen
Octrooibureau Van Assen
Konijnenlaan 22
2243 ER Wassenaar.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8105596.
- ②2 Ingediend 11 december 1981.
- ③2 Voorrang vanaf 22 december 1980.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 219073 .
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 juli 1982.

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

Korte aanduiding : Bereiding van ethyleenglycol en ethers daarvan.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van ethyleenglycol door reactie van koolmonoxyde en waterstof in tegenwoordigheid van een katalysator, een promotor en een oplosmiddel. In een andere uitvoerings-
5 vorm heeft de uitvinding te maken met de bereiding van ethyleenglycolethers uit koolmonoxyde en waterstof.

In de afgelopen jaren zijn een groot aantal patenten uitgegeven die betrekking hebben op de synthese van koolwaterstoffen, alkenen, alkanolen enz. met laag molecuulgewicht uit
10 synthesegas. Bijzondere aandacht verdient het U.S. P. 2.636.046, dat de synthese van meerwaardige alcoholen en hun derivaten openbaart door reactie tussen koolmonoxyde en waterstof bij verhoogde drukken (> 1500 atm of 1518 bar) en temperaturen boven 150°C met gebruik van bepaalde kobalt-bevattende katalysatoren. De reactie van koolmonoxyde en waterstof in tegen-
15 woordigheid van een rutheniumkatalysator en een ligand op pyridinebasis om ethyleenglycol te vormen is beschreven in het U.S.P. 4.170.605. Ook is kortgeleden in het Belgische octrooischrift 793.086 en het U.S.P. 3.940.432 de co-synthese
20 van methanol en ethyleenglycol beschreven uit mengsels van koolmonoxyde en waterstof met gebruik van een rhodiumcomplexkatalysator. Typisch wordt de CO-hydrogenering uitgevoerd bij 550 bar van 1:1 H_2/CO synthesegas, bij 220°C , met gebruik van tetraethyleenglycoldimethylether als het oplosmiddel, en
25 dicarbonylacetylacetonatorhodium (I) in combinatie met promotors zoals pyridine en derivaten daarvan als de katalysatorvoorloper. (Voor een samenvatting van het werk zie:

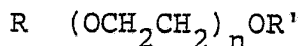
8105596

R.L. Pruett, Annals New York Academy of Sciences, Vol. 295 p. 239 (1977)). Terwijl andere metalen van groep VIII van het periodieke systeem beproefd zijn op aktiviteit onder soortgelijke omstandigheden, omvattende kobalt, ruthenium, koper, 5mangaan, iridium en platina, werd alleen kobalt gevonden als metaal dat een geringe aktiviteit had. Het gebruik van rutheniumverbindingen in het bijzonder schoot tekort om polyfunctionele produkten zoals ethyleenglycol te bereiden. Dit wordt geïllustreerd in het U.S.P. 3.833.634 voor oplossingen 10 van trirutheniumdodecacarbonyl.

Volgens de uitvinding wordt ethyleenglycol bereid door reactie van koolmonoxyde en waterstof in tegenwoordigheid van een rutheniumverbinding, een promotor en een oplosmiddel bij een verhoogde temperatuur en druk. In een andere uitvoerings- 15 vorm heeft de uitvinding betrekking op de bereiding van ethyleenglycolethers door reactie van koolmonoxyde en waterstof in tegenwoordigheid van een rutheniumverbinding, een promotor en een anorganisch zuur.

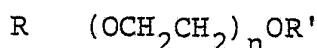
Verrassend werd gevonden dat wanneer de reactie van 20 koolmonoxyde en waterstof wordt uitgevoerd in tegenwoordigheid van een rutheniumverbinding en een promotor, zoals pyrocatechol, polyfunctionele produkten worden gevormd.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van ethyleenglycol door reactie van koolmonoxyde 25 en waterstof in tegenwoordigheid van een rutheniumverbinding bij een temperatuur van 125-300°C en bij een druk van 70-700 bar in tegenwoordigheid van een oplosmiddel met de formule:



waarin R alkyl is met 1-4 koolstofatomen, R' waterstof of 30 alkyl met 1-4 koolstofatomen is, en n 2-4 is, waarin de reactie wordt uitgevoerd in tegenwoordigheid van een veelbasisch fenol als promotor.

In een ander aspect heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor de bereiding van ethyleenglycolethers door 35 reactie van koolmonoxyde en waterstof in tegenwoordigheid van een rutheniumverbinding en een anorganisch zuur bij een temperatuur van 125-300°C en een druk van 70-700 bar in tegenwoordigheid van een oplosmiddel met de formule:



waarin R alkyl is met 1-4 koolstofatomen, R' waterstof of alkyl met 1-4 koolstofatomen is, en n 2-4 is, waarin de reactie wordt uitgevoerd in tegenwoordigheid van een veelbasisch fenol als een promotor.

5 De rutheniumverbinding die bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt gebruikt kan gekozen worden uit een grote verscheidenheid van organische anorganische verbindingen, complexen, enz., zoals hieronder aangetoond en geïllustreerd zal worden. Het is slechts nodig dat de gebruikte ruthenium-
10 verbinding ruthenium in een van zijn normale oxydatietoestanden bevat. De werkelijk katalytisch aktieve soort wordt verondersteld ruthenium in complexe combinatie met koolmonoxyde en waterstof te bevatten.

Het ruthenium kan aan het reactiemengsel worden toege-
15 voegd in een oxydevorm, zoals in het geval van, bijvoorbeeld, ruthenium (IV) oxyde, hydraat, anhydrisch ruthenium (IV) dioxyde en ruthenium (VIII) tetraoxyde. Ook kan het toegevoegd worden als het zout van een anorganisch zuur, zoals in het geval van ruthenium (III) chloridehydraat, ruthenium
20 (III) bromide, anhydrisch ruthenium (III) chloride en rutheniumnitraat of, als het zout van een geschikt organisch carbonzuur (zie hieronder), bijvoorbeeld, ruthenium (III) acetaat, ruthenium (III) propionaat, rutheniumbutyraat, ruthenium (III) trifluoracetaat, rutheniumoctanoaat, rutheniumnaftenaat,
25 rutheniumvaleraat en ruthenium (III) acetylacetonaat. Het ruthenium kan ook aan de reactiezone worden toegevoegd als een carbonyl of hydrocarbonylderivaat. Hiervan zijn geschikte voorbeelden trirutheniumdodecacarbonyl, hydrocarbonylen zoals $H_2Ru_4(CO)_{13}$ en $H_4Ru_4(CO)_{12}$, en gesubstitueerde carbonylsoorten
30 zoals het tricarbonylruthenium (II)chloridedimeer, $[Ru(CO)_3Cl]_2$

In een voorkeursuitvoering van de uitvinding wordt ruthenium aan de reactiezone toegevoegd als een of meer oxyde-, zout- of carbonylderivaatsoorten in combinatie met een of meer tertiaire donorliganden van groep VB. De sleutel-elementen
35 van de groep VB liganden omvatten stikstof, fosfor, arseen en antimoon. Deze elementen, in hun driewaardige oxydatietoestanden, in het bijzonder tertiair fosfor en stikstof, kunnen gebonden zijn aan een of meer alkyl-, cycloalkyl-, aryl-, gesubstitueerd

aryl-, aryloxyde-, alkoxyde- en gemengde alkarylradicalen, die elk 1-12 koolstofstomen bevatten, of zij kunnen een deel vormen van een heterocyclisch ringsysteem, of kunnen mengsels daarvan zijn. Voorbeelden van geschikte liganden die in de 5werkwijze volgens de uitvinding kunnen worden gebruikt omvatten: trifenylfosfine, tri-n-butylfosfine, trifenylfosfiet, triethylfosfiet, trimethylfosfiet, trimethylfosfine, tri-p-methoxyfenylfosfine, triethylfosfine, trimethylarsine, tri-fenylarsine, tri-p-tolylfosfine, tricyclohexylfosfine, dimethyl-10fenylfosfine, tri-o-tolylfosfine, 1,2-bis(difenylfosfino)ethaan, trifenylstibine, trimethylamine, triethylamine, tripropylamine, tri-n-octylamine, pyridine, 2,2'-dipyridyl, 1,10 fenanthroline, chinoline, N'N' di-methylpiperazine, 1,8-bis(dimethylamino)naf-taleen en N,N-dimethylaniline.

15 Een of meer van deze ruthenium-tertiaire groep VB donor ligandcombinaties kunnen van tevoren worden gevormd, voor de toevoeging aan de reactiezone, zoals in het geval, bijvoorbeeld, van tris(trifenylfosfine)ruthenium (II) chloride en dicarbonyl-bis(trifenylfosfine)ruthenium (II) chloride of deze complexen 20kunnen ook in situ worden gevormd.

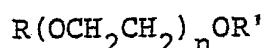
De hoeveelheid rutheniumkatalysator die in de uitvinding wordt gebruikt is niet kritisch en kan over een breed traject variëren. In het algemeen is het gewenst de nieuwe werkwijze uit te voeren in tegenwoordigheid van een katalytisch werkzame 25hoeveelheid van een of meer van de actieve rutheniumsoorten samen met de promotor die de gewenste produkten in redelijke opbrengsten geeft. De reactie verloopt als slechts ongeveer 0.001 gew.% of zelfs kleinere hoeveelheden ruthenium, ge-baseerd op het totale gewicht van het reactiemengsel worden 30gebruikt. De bovenste concentratie wordt bepaald door verschil-lende factoren, omvattende katalysatorprijs, gedeeltelijke drukken van koolmonoxyde en waterstof, werktemperatuur, enz. Een rutheniumkatalysatorconcentratie van ongeveer 0.01 tot ongeveer 10 gew.% ruthenium, gebaseerd op het totale gewicht 35van het reactiemengsel, is in het algemeen gewenst bij het in de praktijk brengen van de uitvinding.

Promotoren die bruikbaar zijn in de werkwijze van de uit-vinding omvatten veelbasische fenolen zoals pyrocatechol, resorcinol, chinol, pyrogallol, hydrochinol, phloroglucinol,

gealkyleerde dihydroxybenzenen zoals orcinol, dihydroxynaftalenen of difenolen zoals o,o'-difenol evenals mengsels van deze materialen.

Het aantal gram moleculen van de promotor dat per 5 gram atoom ruthenium wordt gebruikt, kan sterk gevarieerd worden en ligt in het algemeen in het traject van ongeveer 0.1 tot ongeveer 100 en bij voorkeur van ongeveer 1.0 tot ongeveer 10.

Oplosmiddelen die geschikt zijn voor gebruik in de werkwijze van de uitvinding hebben de formule:



waarin R alkyl is met 1 tot en met 4 koolstofatomen en R' wordt gekozen uit de groep bestaande uit waterstof en alkyl met 1 tot en met 4 koolstofatomen zoals bijvoorbeeld diethyleenglycolmonoethylether, diethyleenglycoldimethylether, diethyleenglycolmonoethylether, diethyleenglycoldiethylether, diethyleenglycolmonobutylether, diethyleenglycoldibutylether, triethyleenglycoldimethylether, tetraethyleenglycoldimethylether, tetraethyleenglycolmonopropylether, enz.

In de uitvoering van deze uitvinding die betrekking heeft op de werkwijze voor de bereiding van ethyleenglycol-ethers door reactie van koolmonoxyde en waterstof uitgevoerd in tegenwoordigheid van een rutheniumverbinding, een promotor, oplosmiddel en een anorganisch zuur, omvatten de geschikte anorganische zuren zwavelzuur, chloorwaterstofzuur en fosforzuur. Het aantal gram moleculen van het anorganische zuur dat per gram atoom ruthenium wordt gebruikt kan gevarieerd worden over een breed traject en zal in het algemeen liggen in het traject van ongeveer 1.0- ongeveer 100.

Het temperatuurstraject dat bruikbaar in deze werkwijze kan worden gebruikt, is variabel, afhankelijk van andere experimentele factoren, omvattende de druk, en de concentratie en keuze van speciale soorten van de ruthenium-bevattende verbinding en de promotor o.a. Het traject waarbij men kan werken ligt van ongeveer 125° tot ongeveer 300°C wanneer boven-atmosferische drukken van synthesegas worden gebruikt. Een nauwer traject van ongeveer 150° tot ongeveer 250°C stelt het voorkeurstemperatuurstraject voor.

Superatmosferische drukken van 70 bar of groter leiden tot aanzienlijke opbrengsten van het gewenste glycol of de glycolethers bij de werkwijze van deze uitvinding. Een voorkeurstraject waarbij men kan werkem is van 100 bar tot 520 bar
5 ofschoon drukken boven 520 bar ook bruikbare opbrengsten van de gewenste eindprodukten geeft. De hieraangegeven drukken stellen de totale druk voor die omwikkeld wordt door al de reactiecomponenten, ofschoon zij voor het grootste deel bepaald worden door de koolmonoxyde-en waterstoffracties in deze voor-
10 beelden.

De relatieve hoeveelheden koolmonoxyde en waterstof, die in het begin aanwezig mogen zijn in het synthesesegasmengsel zijn variabel, en deze hoeveelheden kunnen over een breed traject gevarieerd worden. In het algemeen ligt de molecuul-
15 verhouding van CO:H_2 in het traject van ongeveer 20:1 tot ongeveer 1:20, bij voorkeur van ongeveer 5:1 tot 1:5, ofschoon verhoudingen buiten deze trajecten ook kunnen worden gebruikt. In het bijzonder in continue bewerkingen, maar ook in ladings-
20 gewijs uitgevoerde experimenten, kunnen de koolmonoxyde-waterstofgasmengsels ook gebruikt worden samen met tot 50 vol.% van één of meer andere gassen. Deze andere gassen kunnen een of meer inerte gassen omvatten, zoals stikstof, argon, neon, e.d., en zij kunnen gassen omvatten die al of niet reacties kunnen ondergaan onder CO-hydrogeneringsomstandigheden, zoals
25 kooldioxyde, koolwaterstoffen zoals methaan, ethaan, propaan e.d., ethers zoals dimethylether, methylethylether en diethylether.

In al deze syntheses moet om een grote graad van selectiviteit te verkrijgen, de hoeveelheid koolmonoxyde en water-
30 stof die in het reactiemengsel aanwezig is, voldoende zijn om tenminste te voldoen aan de stoichiometrie die nodig is voor de vorming van het gewenste ethyleenglycol of de overeenkomstige ethers. Overmaat koolmonoxyde en/of waterstof boven de stoichiometrische hoeveelheden kan indien gewenst aanwezig
35 zijn.

De nieuwe werkwijze van deze uitvinding kan ladingsgewijs, semi-continue of continue worden uitgevoerd. De katalysator kan aanvankelijk ladingsgewijs in de reactiezone worden ingebracht, of hij kan continue of met tussenpozen in een

dergelijke zone worden gebracht gedurende het verloop van de synthesesreactie. De werkomstandigheden kunnen ingesteld worden om de vorming van het gewenste ethyleenglycol of de glycoletherprodukten te optimaliseren, en dit gevormde materiaal kan gewonnen worden volgens in de techniek bekende werkwijzen, zoals destillatie, fractionering, extractie e.d. Een fractie die rijk is aan rutheniumkatalysator en promotor kan dan indien gewenst in de reactiezone worden teruggeleid en extraprodukten kunnen worden ontwikkeld.

De produkten zijn in deze werkwijze geïdentificeerd door een of meer van de volgende analytische werkwijzen, namelijk gas-vloeistoffasechromatografie (GLC), Fourier Transform infrarood spectrometrie (FTIR), nucleaire magnetische resonantie (nmr), en elementair analyseren, of een combinatie van deze technieken. De analyses zijn voor het grootste deel gewichtsdelen geweest, alle temperaturen zijn in graden celsius en alle drukken in bar.

De volgende voorbeelden die verschillende uitvoeringen van de uitvinding illustreren, moeten niet beperkend worden beschouwd.

VOORBEELD 1

Aan een ontgast monster tetraethyleenglycoldimethylether $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OCH}_3$ (25 g) aangebracht in een met glasbeklede reactor voorzien van middelen voor het onder druk brengen, verhitten en toevoegen, werden onder een stikstof omgeving toegevoegd tris(trifenylfosfine)ruthenium (II) chloride (0.96 g, 1.0 mmol) en pyrocatechol (0.88 g, 8 mmolen). De reactor werd afgesloten, gespoeld met een mengsel van koolmonoxyde en waterstof (1:1 molair) en onderdruk gebracht tot 139 bar met hetzelfde gasvormige mengsel. De reactor werd met schommeling tot 220°C verhit en de druk verhoogd tot 435.5 bar door de toevoeging van het gasvormige mengsel (1:1 molair CO/H_2) uit een grote golftank waarna de reactor gedurende 18 uren op 220°C werd gehouden.

Na afkoeling en drukaflating van de reactor werden 28.1 g van een helder, diep rood, vloeibaar produkt gewonnen. Er was geen vaste fractie. Analyse van het vloeibare produkt door GLC en FTIR technieken op een oplosmiddelvrije basis gaven de volgende resultaten:

	<u>VERBINDING</u>	<u>SELECTIVITEIT, gew.%</u>
	Ethyleenglycol	11
	Methanol	42
	Ethanol	8
5	Methylformiaat	5
	Water	11

De rest van het monster was primair pyrocatechol samen met niet geïdentificeerde stoffen.

Monsters van het aflatgas tonen typisch de volgende
10 samenstelling:

43% waterstof
53% koolmonoxyde
2.3% kooldioxyde

VOORBEELD II

15 De procedure van Voorbeeld I werd gevolgd met de uitzondering dat 0.244 g dicarbonylbis(trifenylfosfine)-ruthenium (II) chloride als de ruthenium bron werd gebruikt.

Het vlceibare produkt, uit de reactor gewonnen na de 18-urige reactieperiode, wanneer het door GLC werd geanalyseerd
20 op een oplosmiddelvrije basis gaf de volgende resultaten:

	<u>VERBINDING</u>	<u>SELECTIVITEIT, gew.%</u>
	Ethyleenglycol	5
	Methanol	14
	Ethanol	3
25	Water	8
	Methylformiaat	5

Monsters van het afvoergas van deze proef toonden typisch de volgende samenstelling:

43% waterstof
30 55% koolmonoxyde
1.2% kooldioxyde

VOORBEELD III

De procedure van Voorbeeld I werd gevolgd met de uitzondering dat ruthenium(III) acetylacetaat (0.398 g, 1.0 mmol)
35 de rutheniumbron verschafte.

De reactieprodukten waren essentieel dezelfde als in

8105596

Voorbeeld I en analyse van het vloeibare produkt gaf de volgende gewichtsprocent selectiviteiten:

	<u>VERBINDING</u>	<u>SELECTIVITEIT, gew.%</u>
	Ethyleenglycol	3
5	Methanol	24
	Methylformiaat	3
	Water	13

De rest van het monster was primair pyrocatechol plus niet geïdentificeerde stoffen.

10 Monsters van het afvoergas van deze proef toonden typisch de volgende samenstelling:

44% waterstof
53% koolmonoxyde
1.5% kooldioxyde

15 VOORBEELD IV

De procedure van Voorbeeld I werd gevolgd met de uitzondering dat rutheniumdodecacarbonyl (0.213 g, 1.0 mmol Ru) de rutheniumbron was en 1.67 g zwavelzuur (95%) werd aan het tetraethyleenglycoldimethylether oplosmiddel toegevoegd. Men liet
20 de reactie gedurende 6 uren bij 220°C voortgaan.

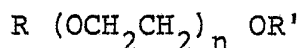
Het opnieuw gewonnen diep rode vloeibare produkt (27.7 g) vertoonde geen vast neerslag. Een analyse door GLC en FTIR gaf de volgende selectiviteiten op een oplosmiddelvrije basis:

	<u>VERBINDING</u>	<u>SELECTIVITEIT, gew.%</u>
25	Ethyleenglycolmonoethylether	12
	Ethyleenglycoldimethylether	12
	Methanol	9
	Water	39

De rest van het monster was primair pyrocatechol, 1,4-
30 dioxan en niet geïdentificeerde stoffen.

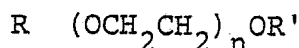
CONCLUSIES

1. Werkwijze voor de bereiding van ethyleenglycol door het laten reageren van koolmonoxyde en waterstof in tegenwoordigheid van een rutheniumverbinding bij een temperatuur van
5 125-300°C en bij een druk van 70-700 bar in tegenwoordigheid van een oplosmiddel met de formule:



waarin R alkyl met 1-4 koolstofatomen is, R' waterstof of alkyl met 1-4 koolstofatomen is, en n 2-4 is, met het kenmerk,
10 dat de reactie in tegenwoordigheid van een veelbasisch fenol als promotor wordt uitgevoerd.

2. Werkwijze voor de bereiding van ethyleenglycolethers door het laten reageren van koolmonoxyde en waterstof in tegenwoordigheid van een rutheniumverbinding en een anorganisch
15 zuur bij een temperatuur van 125-300°C en een druk van 70-700 bar in tegenwoordigheid van een oplosmiddel met de formule:



waarin R alkyl met 1-4 koolstofatomen is, R' waterstof of alkyl met 1-4 koolstofatomen is, en n 2-4 is, met het kenmerk,
20 dat de reactie wordt uitgevoerd in tegenwoordigheid van een veelbasisch fenol als promotor.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat het veelbasische fenol pyrocatechol, resorcinol, chinol, pyrogallol, hydroxychinol, phloroglucinol, orcinol, dihydroxy-
25 naftaleen of o,o'-difenol is.

4. Werkwijze volgens één van de conclusies 1-3, met het kenmerk, dat de temperatuur van 150-250°C is.

5. Werkwijze volgens één van de conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de druk van 100-520 bar is.

30 6. Werkwijze volgens één van de conclusies 1-5, met het kenmerk, dat de rutheniumverbinding tris(trifenylfosfine)ruthenium(II)chloride, dicarbonylbis(trifenylfosfine)ruthenium(II)chloride, ruthenium(III)acetylacetonaat of rutheniumdodecacarbonyl is.

35 7. Werkwijze volgens één van de conclusies 1-6, met het kenmerk, dat het oplosmiddel $CH_3(OCH_2CH_2)_2OCH_3$ of $CH_3(OCH_2CH_2)_4OCH_3$ is.