



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8004084**

Nederland

⑲ NL

- ⑤④ **Werkwijze voor de katalytische epoxydatie van alkenen met waterstofperoxyde.**
- ⑤① Int.Cl³: C07D301/12, B01J27/18.
- ⑦① Aanvrager: Istituto Guido Donegani S.p.A. te Novara, Italië.
- ⑦④ Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

-
- ②① Aanvraag Nr. 8004084.
- ②② Ingediend 16 juli 1980.
- ③② Voorrang vanaf 19 juli 1979, 7 maart 1980.
- ③③ Land van voorrang: Italië (IT).
- ③① Nummers van de voorrangsaanvragen: 2447879 , 2041880 .
- ②③ --
- ⑥① --
- ⑥② --

-
- ④③ Ter inzage gelegd 21 januari 1981.

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

Werkwijze voor de katalytische epoxydatie van alkenen met waterstofperoxyde.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de epoxydatie van alkenen door een katalytische oxydatiereactie in de vloeistoffase. Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze ter bereiding van epoxyden door epoxydatie van alkenen in de vloeistoffase met waterstofperoxyde in tegenwoordigheid van een katalytisch systeem op basis van overgangsmetalen.

De uitvinding heeft in het bijzonder betrekking op de bereiding van epoxyden uitgaande van alkenen en waterstofperoxyde in tegenwoordigheid van een katalytisch systeem op basis van overgangsmetalen onder toepassing van een zogenoemde "fase-transport" reactietechniek.

De verkregen verbindingen, epoxyden van alkenen, zijn chemische produkten van aanzienlijk technisch belang. Voor deze produkten bestaan vele belangwekkende technische toepassingsmogelijkheden, waaronder toepassingen op een in hoge mate kwalitatieve schaal, zoals aan deskundigen bekend is.

Behalve als bruikbare intermediaren bij organische syntheses kunnen als belangrijke toepassingen worden genoemd de toepassingen, waarbij zij worden gebruikt als intermediaren bij de bereiding van urethanen, in de industrie van geblazen of geschuimde produkten, van glycolen voor smeermiddelen, oppervlakactieve middelen, esters voor plastificeermiddelen, polyesterharsen, etc.

De epoxyden vinden tenslotte een directe toepassing bij de bereiding van thermohardende epoxyharsen, etc.

Een aanzienlijk aantal werkwijzen voor de epoxy-

datie van alkenen is bekend, hoewel het grootste gedeelte daarvan bestaat uit methodes, die ofwel geen praktische technische toepassing hebben gevonden of momenteel niet meer van belang zijn omdat zij niet in voldoende mate voldoen aan de economische en
 5 ecologische eisen, etc., die noodzakelijk zijn om op basis van deze methodes nieuwe initiatieven te ontwikkelen.

Hoewel het argument dus van aanzienlijk technisch belang is kan gesteld worden dat, zelfs momenteel, behalve de directe oxydatie van etheen tot ethyleenoxyde, waarop hieronder zal
 10 worden teruggekomen, propyleenoxyde en in ieder geval de epoxyden in het algemeen nagenoeg uitsluitend worden verkregen volgens het bekende chloorhydrien-proces.

Schematisch bestaat het bovengenoemde proces uit de reactie van een alkeen met chloorwater onder vorming van het
 15 chloorhydrien, dat achtereenvolgens wordt behandeld met alkaliën (kalk), waarbij het overeenkomstige epoxyde wordt verkregen.

Dit proces zal echter in de nabije toekomst uit technisch oogpunt zowel als op het economische vlak en ten aanzien van de milieu-verontreiniging steeds grotere moeilijkheden gaan
 20 veroorzaken. Het proces leidt namelijk tot de gelijktijdige, meer of minder overvloedige en moeilijk te regelen vorming van zowel anorganische als organische gechloreerde bijprodukten, die, hoewel deze op zichzelf niet bruikbaar zijn, grote moeilijkheden veroorzaken bij de kwalitatieve en kwantitatieve afvoer (lozing) daar-
 25 van.

Daaraan moeten worden toegevoegd de groeiende kosten van het chloor, het energie verbruik, etc.

Daarom werd onlangs belangstelling opgevat voor een epoxydatie-proces, uitgevoerd in een watervrije organische
 30 fase, van een alkeen met een organisch hydroperoxyde in tegenwoordigheid van katalysatoren op basis van molybdeen, wolfram en vanadium, welk proces eveneens in zekere mate in de techniek werd toegepast.

Niettemin gaat de vorming van het epoxyde, in hoe-
 35 veelheden equivalent aan of zelfs groter dan die van het epoxyde, gepaard met de vorming van de alkohol, overeenkomende met het

hydroperoxyde, waarvan de toepassing als zodanig of de recirculatie, etc., een ernstige economische last betekent, die in aanzienlijke mate afbreuk doet aan het totale proces.

5 Het onderzoek heeft zich daarom eveneens gericht op meer directe oxydatie-methodes.

Er zijn epoxydatie-processen uitgewerkt, waarbij gebruik wordt gemaakt van moleculaire zuurstof en zilver-katalysatoren, etc., waarvan het succes echter beperkt was tot etheen; de overeenkomstige technieken bleken niet te kunnen worden uitgebreid tot andere belangrijke alkenen (dat wil zeggen propheen).

10 Waterstofperoxyde is op grond van de oxyderende werking daarvan in combinatie met de afwezigheid van milieu-verontreinigingsproblemen, etc., voorgesteld als een geschikt materiaal voor een zeker aantal epoxydatie-processen.

15 Volgens deze processen is het, omdat de activiteit van waterstofperoxyde ten opzichte van de alkenen als zodanig tamelijk klein of geheel afwezig is, noodzakelijk gebruik te maken van activeringsmiddelen, in het algemeen organische zuren, zoals mierzuur, azijnzuur, etc., in organische oplosmiddelen, welke zuren, in de vorm van perzuren, in situ het reactieve epoxy-

20 deermiddel vormen. Ook deze processen schijnen geen succes te hebben gehad, zowel vanwege de moeilijkheid van het verkrijgen van perzuren als vanwege de instabiliteit van de epoxyden in een zuur medium, waardoor tamelijk lastige werkomstandigheden noodzakelijk zijn.

Andere processen zijn beschreven als uitsluitend toepasbaar op de bereiding van epoxyalkoholen (glycidolen) en omvatten een epoxydatie van in water oplosbare alkenen met water-

30 stofperoxyde in een waterige oplossing, bevattende primaire of secundaire alkoholen, en in tegenwoordigheid van katalysatoren op basis van Mo, V en W. In dit geval gaat het om een techniek, die nagenoeg volledig gericht is op slechts glycidolen, welke verbindingen

35 slechts in beperkte mate van belang zijn. Anderzijds leidt de epoxydatiereactie van de alkenen met waterstofperoxyde tot de

vorming van water, dat, speciaal wanneer de metaalkatalysatoren worden gebruikt in de vorm van peroxyden, door de ophoping daarvan de reactie zelf remt.

5 Getracht werd dit nadeel te ondervangen door toepassing van geconcentreerde oplossingen van waterstofperoxyde, zowel als door toepassing van versterkte katalytische systemen.

 Zo is de oxydatie beschreven van alkenen door reactie met in hoge mate geconcentreerd waterstofperoxyde in een homogene, in hoofdzaak organische vloeistoffase, in tegenwoordigheid van oplosbare katalytische systemen op basis van elementen uit groepen IV, V en VIB (Ti, V, Mo en W) van het periodiek systeem, in combinatie met elementen, gekozen uit Pb, Sn, As, Sb, Bi, Hg, etc.

15 De in de praktijk verkregen resultaten voldeden niet aan de verwachtingen vanwege de traagheid van de reactie en de kostbaarheid van het katalytische systeem, dat in het algemeen bestond uit zeer gekunstelde (gecompliceerde) metaalorganische verbindingen, die noodzakelijk waren voor de oplosbaarheid daarvan in het organische medium.

20 Bovendien brengt de toepassing van waterstofperoxyde van hoge concentratie (groter dan 70 %) risico's mee ten aanzien van de veiligheid, die niet gemakkelijk op economische wijze kunnen worden ondervangen.

25 Verbeteringen in de bovengenoemde techniek zijn beschreven, waarbij deze verbeteringen worden verkregen door toepassing van katalysatoren op basis van wolfram of molybdeen of van arseen of borium met een overmaat alkeen, in het algemeen in combinatie met continue destillatietechnieken van het storende water.

30 Ook hierbij wordt in de praktijk de toepassing vereist van geconcentreerde oplossingen (hoger dan 70 %) van waterstofperoxyde met de bovengenoemde daarmee verbandhoudende hanteeringsmoeilijkheden met betrekking tot de veiligheid van de installaties. Bovendien blijkt de continue verwijdering van het reactie-water, naast dat toegevoerd door het waterstofperoxyde zelf, 35 een behandeling die vanaf het begin hoge waterstofperoxyde-concen-

traties noodzakelijk maakt, bijzonder bezwaarlijk met betrekking tot de economie van het proces.

5 Anderzijds brengt de oxydatie van de alkenen met waterstofperoxyde een intrinsieke tegenspraak mee met betrekking tot de werkomstandigheden, waarbij op zijn best een waterig medium en mogelijkerwijze een zuur medium vereist is voor wat betreft het katalytische systeem en het waterstofperoxyde, terwijl de oxydatiereactie en de stabiliteit van het epoxyde bij voorkeur een neutraal organisch medium vereisen.

10 Uit de gehele besproken stand der techniek, waarbij gebruik gemaakt wordt van waterstofperoxyde, blijkt de neiging het reactiemedium op een of andere wijze homogeen te maken en eveneens de neiging om de remmende ophoping van H_2O te voorkomen, waarbij tamelijk onzekere resultaten worden verkregen, op 15 zijn minst uit het oogpunt van de feitelijke technische uitvoerbaarheid van dergelijke processen.

De uitvinding beoogt te voorzien in een werkwijze voor de katalytische epoxydatie van alkenen onder gebruikmaking van waterstofperoxyde als oxydatiemiddel, welke werkwijze gemakkelijk en economisch uitvoerbaar is en vrij is van de nadelen 20 van de boven beschreven bekende processen.

De uitvinding beoogt in het bijzonder te voorzien in een katalytische werkwijze voor de epoxydatie van alkenen met verdund waterstofperoxyde, welke werkwijze een hoge selectiviteit 25 vertoont voor het gewenste epoxyde, dat verkregen wordt met behulp van een doeltreffend katalytisch systeem met lange levensduur, zonder dat een lastige continue destillatie van het reactie-water noodzakelijk is.

Volgens de uitvinding wordt de bovengenoemde 30 tegenspraak in de gebruikelijke werkomstandigheden op doeltreffende wijze ondervangen door de reactie uit te voeren in een dubbele waterig-organische vloeistoffase.

Deze techniek omvat in feite de toepassing van twee onmengbare of nauwelijks mengbare reactiemedia van verschillende polariteit, zodat zowel de pH-regeling als de concentratie 35 van het waterstofperoxyde en de verwijdering van het reactie-water

aanzienlijk minder beperkend blijken te zijn voor de doeltreffendheid van het proces.

Uit de literatuur is het algemeen bekend chemische reacties in het algemeen, die in hoofdzaak gebaseerd zijn op een ionuitwisseling, uit te voeren volgens de zogenoemde "dubbele fase" techniek.

Anderzijds is eveneens de mogelijkheid beschreven van de epoxydatie van alkenen met waterstofperoxyde in een dubbele fase in tegenwoordigheid van anorganische derivaten op basis van wolfram en molybdeen. Er is echter vanwege de slechte doeltreffendheid van de katalysator geen enkele voor de praktijk belangrijke methode bekend, waarbij gebruik wordt gemaakt van de dubbele fase techniek.

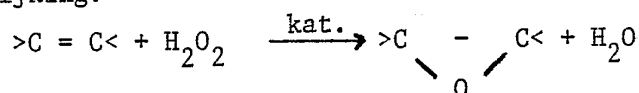
Gevonden werd nu dat de epoxyderingsreactie met waterstofperoxyde van alkenen, gekatalyseerd door verbindingen op basis van overgangsmetalen, geschikt kan worden gemaakt door toepassing van een speciaal katalytisch systeem, dat, terwijl het in verrassende mate de epoxydatiereactie versnelt, het mogelijk maakt de epoxydatiereactie van de alkenen op een economische en operationeel gemakkelijk uitvoerbare wijze te bewerkstelligen volgens de "dubbele fase" techniek.

Gesteld kan worden dat de uitvinding op een zekere wijze een in de stand der techniek bestaand vooroordeel, volgens hetwelk de epoxydatie reactie van alkenen met waterstofperoxyde in tegenwoordigheid van katalysatoren en uitgevoerd volgens de dubbele fase techniek niet leidt tot praktische resultaten, wegneemt. Deze situatie heeft de deskundigen op dit gebied van de techniek afgehouden van verder onderzoek omdat volgens deze deskundigen de verrassend betere resultaten, die nu worden verkregen bij toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding, niet konden worden verwacht.

Deze en andere doeleinden, die verder zullen worden verduidelijkt in de onderstaande beschrijving, worden volgens de uitvinding bereikt door een katalytisch proces voor de epoxydatie van alkenen, zoals hieronder meer uitvoering gedefinieerd, waarbij de reactie met waterstofperoxyde wordt uitgevoerd volgens

de "dubbele fase" techniek met "onium"zouten, hierdoor gekenmerkt, dat de reactie wordt uitgevoerd in een dubbel-fase waterig-organisch vloeistofsysteem, bestaande uit (a) een organische fase, die nagenoeg volledig het alkeen bevat, en (b) een waterige zure
 5 fase, die nagenoeg volledig het waterstofoxyde bevat, in tegenwoordigheid van een katalytisch systeem, bestaande uit tenminste één element of een van de derivaten daarvan, gekozen uit W, Mo en V, en van tenminste één derivaat, gekozen uit die welke zijn afgeleid van P en As.

10 De reactie kan worden voorgesteld door de vergelijking:



De reactie, zoals hierboven vermeld, wordt uitge-
 15 voerd in een dubbele fase waterig-organisch systeem onder heftig roeren in tegenwoordigheid van het hierboven gedefinieerde katalytische systeem. De organische fase bestaat uit het alkeen en mogelijk een organisch oplosmiddel en de waterige fase uit het waterstofperoxyde.

20 De temperatuur en de werkdruk worden in de praktijk bepaald door de reactiviteit en de aard van het alkeen, door de stabiliteit van het waterstofperoxyde en van de "onium"zouten, gebruikt in het organische medium, etc.

Temperaturen tussen 0°C en 120°C en drukken tussen
 25 atmosferische druk en ongeveer 100 atmosfeer kunnen in de regel geschikt worden gebruikt.

De alkenen, die blootgesteld kunnen worden aan de epoxydatiereactie volgens de uitvinding, kunnen alkenen zijn met de formule



waarin R₁, R₂, R₃ en R₄, die eveneens gesubstitueerd kunnen zijn door functionele groepen, die inert zijn onder de reactie-omstan-
 35 digheden, voorstellen waterstofatomen of koolwaterstofgroepen, zoals alkyl- en alkenylgroepen met tot 30 koolstofatomen, cyclo-

alkyl- en cycloalkenylgroepen met 3-12 koolstofatomen, die eveneens vertakt kunnen zijn, arylgroepen, alkylarylgroepen en alkenylarylgroepen met 6-12 koolstofatomen, waarbij bovendien een R_1 , R_2 , R_3 en R_4 groep samen met een aangrenzende groep alkyl-
 5 alkenylgroepen met 1-12 koolstofatomen in de resulterende ring kunnen voorstellen.

Substituentgroepen, die inert zijn onder de reactie-omstandigheden, zijn bijvoorbeeld hydroxylgroepen, halogeenatomen (Cl, Br, F en J), nitro-, alkoxy-, amine-, carbonyl-, carboxyl-, ester-, amide-, en nitril-groepen, etc.
 10

Zoals hierboven werd vermeld kunnen de R_1 , R_2 , R_3 en R_4 groepen eveneens alkenylgroepen voorstellen, dat wil zeggen dat de werkwijze volgens de uitvinding eveneens toepasbaar is op polyalkenen, zoals diënen en triënen, die al of niet geconjugeerd zijn.
 15

Voorbeelden van alkenen, die geschikt kunnen worden gebruikt bij de epoxydatie volgens de uitvinding, zijn onder andere onverzadigde alkyl-, alicyclische en alkylaryl-koolwaterstoffen, zoals propenen, butenen, pentenen en in het algemeen de
 20 lineaire of vertakte mono- en di-alkenen met tot 20 koolstofatomen, cyclohexeen, norborneen, limoneen, camfeen, vinylcyclohexeen, styreen, indeen, stilbeen, etc., de onverzadigde alkylhalogeniden, zoals allylhalogeniden, de onverzadigde zuren en hun esters, zoals acrylzuur, methacrylzuur, crotonzuur, oliezuur, etc., de onverzadigde alcoholen en hun esters, zoals allylalkohol, etc., en
 25 de onverzadigde aldehyden en ketonen, zoals methylallylaceton, etc.

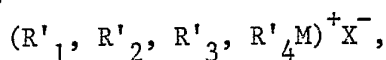
Duidelijk zure pH-waarden vergroten de stabiliteit van het waterstofperoxyde, maar maken het epoxyde onbestendig.
 30 Geschikte pH-waarden zijn dus pH-waarden tussen ongeveer 2 en 6. Dit traject van pH-waarden wordt in de praktijk direct verkregen door de aanwezigheid van het systeem, bestaande uit de reactiecomponenten en de gebruikte katalysator, of kan, indien noodzakelijk, voor dit doel worden ingesteld met behulp van anorganische
 35 zuren (HCl, etc.).

Anderzijds maakt, zoals reeds hierboven vermeld,

de toegepaste dubbele fase-reactietechniek de werking van het proces minder gevoelig voor nu en dan optredende variaties in de pH-waarde.

De duur van de reactie is afhankelijk van de aard en de hoeveelheid van de katalysator, het oplosmiddelmedium en het alkeen, die bij het proces worden toegepast. In het algemeen zullen tijden tussen enkele minuten en verscheidene uren voldoende zijn voor het voltooien van de reactie.

De bij de werkwijze gebruikte kwaternaire "onium"-zouten zijn bekende zouten en bezitten de formule



waarin M voorstelt een vijfwaardig element, dat behoort tot groep VA van het periodiek systeem, X^- voorstelt een stabiel anion, zoals Cl , Br , HSO_4^- , NO_3^- , etc., en R'_1 , R'_2 , R'_3 en R'_4 voorstellen éénwaardige koolwaterstofgroepen met in totaal tot 70 koolstofatomen, maar bij voorkeur 25-40 koolstofatomen.

In afhankelijkheid van het feit of M een atoom is van N, P, As, of Sb verkrijgt men de overeenkomstige "onium"-zouten, dat wil zeggen de ammonium (N), fosfonium (P), arsonium (As) en stibonium (Sb) zouten.

Het katalytische systeem omvat volgens de uitvin-
ding een eerste component, bestaande uit tenminste één element of uit tenminste één van de anorganische, organische of metaal-organische derivaten daarvan, gekozen uit W, Mo en V, maar bij voorkeur W, die in situ onder de reactie-omstandigheden kunnen worden omgezet in een katalytisch actieve verbinding.

Derivaten van dergelijke elementen met dergelijke eigenschappen zijn de oxyden, gemengde oxyden of zout-oxyden, de oxyzen, de homopolyzuren en hun zouten, de heteropolyzuren (siliciummolybdeen-
30 zuren, siliciumwolfram-
zuren, etc.) en hun zouten, de zouten afgeleid van anorganische waterstofzuren (bijvoorbeeld HCl , etc.), de naftenaten, de acetylacetonaten, de carbonyl-derivaten, etc.

Doeltreffende leden, die als bijzonder geschikt worden beschouwd zijn, behalve de elementen, zoals W, Mo en V, de wolfram-, molybdeen- en vanadiumzuren en de overeenkomstige

neutrale zouten of zure zouten van alkalimetalen en aardalkalimetalen, de metaalcarbonylen $W(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, de oxyden MoO_2 , Mo_2O_5 , Mo_2O_3 , MoO_3 , WO_2 , W_2O_5 , WO_6 , VO_2 , V_2O_3 en V_2O_5 , de sulfiden WS_2 , WS_3 , etc., de oxychloriden, de chloriden, de naftenaten, de stearaten van molybdeen, wolfram, vanadium, etc.

De tweede component van het katalytische systeem volgens de uitvinding bestaat uit tenminste één anorganisch, organisch of metaalorganisch derivaat van een element, gekozen uit fosfor en arseen, dat onder de reactie-omstandigheden een katalytisch actieve combinatie kan vormen met de eerste hierboven gedefinieerde component.

Derivaten met dergelijke eigenschappen zijn de oxyden, oxyzuren en hun zouten, de sulfiden, de zouten afgeleid van waterstofzuren (HCl , etc.), de verbindingen met de formule $R''_1 R''_2 M(=O)X$, $R''_3 M(=O)XY$, waarin M de boven aangegeven betekenis bezit, R''_1 , R''_2 en R''_3 onafhankelijk voorstellen waterstofatomen, alkylgroepen, cycloalkylgroepen, arylgroepen en alkyl-aryl-groepen met tot 12 koolstofatomen en waarin X en Y onafhankelijk voorstellen waterstof, koolwaterstofgroepen (alkyl, aryl, etc.), halogeenatomen (chloor), hydroxy-, alkoxy-, carboxygroepen, anorganische oxyzuren, etc.

Als bijzonder doeltreffende leden kunnen worden beschouwd fosforzuur, fosforigzuur, polyfosforzuur, pyrofosforzuur, arseenzuur, arsenigzuur, fosfonzuur en arsonzuur en hun alkalimetaalzouten, de oxyden P_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 , en As_2O_5 , de oxychloriden, fluoriden, fosforigzuur- en arseenzuurchloriden.

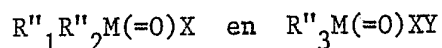
De uit twee of meer elementen bestaande componenten van het katalytische systeem, gebruikt bij de werkwijze volgens de uitvinding, kunnen behoren tot verschillende moleculen of kunnen deel uitmaken van het zelfde gecomplexeerde molecuul, dat de twee of meer element-componenten bevat.

In dat geval kan gebruik worden gemaakt van heteropolyzuren, die bekend zijn als fosfowolfram-, arsenowolfram-, en fosfomolybdeen-heteropolyzuren, etc., of hun alkalimetaal- en aardalkalimetaalzouten.

Deze kunnen gemakkelijk worden verkregen door ver-

hitting en aanzuring van een oplossing, die bijvoorbeeld bestaat uit een wolframaat en uit een zout van het centrale atoom van het complex in de geschikte oxydatietoestand, etc., volgens bekende methodes.

5 Op analoge wijze kunnen de verbindingen met de formules



als hierboven gedefinieerd in de handel worden verkregen of worden bereid onder toepassing van bekende of gebruikelijke procedures.

10 De twee of meer componenten van het katalytische systeem worden gebruikt in een wederzijdse atoomverhouding, uitgedrukt als het totaal van de metalen, die behoren tot de eerste groep, met betrekking tot het totaal van de metalen, die behoren tot de tweede groep van de boven gedefinieerde elementen, welke
15 verhouding ligt tussen 12 en 0,1, maar bij voorkeur tussen ongeveer 1,5 en 0,25.

Het katalytische systeem wordt bovendien gebruikt in hoeveelheden, die liggen tussen 0,0001 en 1 g.atoom metaal of totale metalen, die behoren tot de eerste groep van elementen,
20 per mol waterstofperoxyde, maar bij voorkeur in hoeveelheden tussen 0,005 en 0,2 g.atoom per ongeveer 1 mol waterstofperoxyde.

Zoals hierboven werd vermeld kan eveneens gebruik worden gemaakt van mengsels van elementen en/of daarvan afgeleide katalysatoren binnen de samenstelling, aangegeven voor het katalytische systeem.
25

De hoeveelheid kwaternair of "onium"-zout, aanwezig in het heterogene systeem, kan binnen ruime grenzen variëren. In ieder gevallen kunnen doeltreffende resultaten worden bereikt door toepassing van ongeveer 0,01 tot 2 molen "onium" zout per
30 g.atoom katalysator, maar bij voorkeur gebruikt men 0,1 tot 1 mol per 1 g.atoom, gebaseerd op de eerste component of de som van de eerste componenten.

Doeltreffende "onium" zouten zijn gebleken di-cetyldimethylammoniumchloride, tricaprylmethylammoniumchloride,
35 etc.

De reactiecomponenten worden gebruikt in nagenoeg

equimolaire verhoudingen en een beperkte overmaat of ondermaat van de éne reactiecomponent ten opzichte van de andere van de reactiecomponenten is niet nadelig voor het verloop van de reactie.

Als voorbeelden van bruikbare verhoudingen kunnen
5 worden genoemd verhoudingen tussen 0,1 en ongeveer 50 mol. alkeen per mol waterstofperoxyde, maar bij voorkeur werkt men bij verhoudingen tussen ongeveer 1 en 20.

De reactie wordt, zoals hierboven vermeld, uitgevoerd volgens de dubbele fase techniek. Meer in het bijzonder kan
10 de organische fase (a) onafhankelijk bestaan uit het reagerende alkeen zelf, gebruikt in een geschikte overmaat, of uit het reagerende alkeen, opgelost in echte en geschikte organische oplosmiddelen.

Als oplosmiddelen voor de organische fase kunnen
15 worden gebruikt inerte oplosmiddelen, die nagenoeg onmengbaar zijn met de waterige fase; doeltreffende praktische resultaten worden verkregen door toepassing van alifatische, alicyclische of aromatische koolwaterstoffen, zoals heptaan, octaan, cyclohexaan, benzeen, toluen, xylene, etc., chloorkoolwaterstoffen, zoals
20 dichloormethaan, trichloormethaan, chloorethaan, chloorpropan, dichloorethanen, trichloorethanen, tetrachloorethanen, di- en trichloorpropanen, tetrachloorpropanen, chloorbenzeen, en alkylesters, zoals ethylacetaat, of geschikte mengsels daarvan.

De keuze van het type organische fase (a) wordt
25 van geval tot geval overgelaten aan de deskundige en deze keuze geschiedt in afhankelijkheid van de reactiviteit van het uitgangsalkeen en van de parameters, die in elk van de gevallen worden gebruikt. In het geval dat in de organische fase de boven beschreven inerte oplosmiddelen worden gebruikt is de concentratie van
30 het alkeen in het oplosmiddel niet kritisch voor het verloop van het proces.

Geschikte waarden voor de alkeen-concentratie in de organische fase liggen tussen 5 en ongeveer 95 gew.%, maar binnen de grenzen van de praktische uitvoerbaarheid kunnen hogere of
35 lagere waarden worden gebruikt. De concentratie van waterstofperoxyde in de waterige fase kan worden gehouden tussen 0,1 en

ongeveer 70 %.

De werkwijze volgens de uitvinding biedt echter het voordeel dat gewerkt kan worden met lage concentratiewaarden van het waterstofperoxyde. Doeltreffend zijn gebleken concentra-
5 tie-waarden van het waterstofperoxyde tussen 1 % en ongeveer 10 %; waarden beneden 1 % zijn eveneens gebleken bruikbaar te zijn. Dit veroorzaakt de gunstige economische aspecten van de werkwijze volgens de uitvinding bij een vergelijking met de kostbare bereiding van oplossingen met concentraties boven 70 %, die uit de stand
10 der techniek bekend zijn, zowel als de noodzaak van het handhaven van een dergelijke hoge concentratie gedurende de uitvoering van het proces, waarbij bovendien voldaan moet worden aan de bovengenoemde veiligheidseisen.

Volgens een praktische uitvoeringsvorm wordt de
15 werkwijze volgens de uitvinding op de volgende manier uitgevoerd.

In een reactor, voorzien van een roerder, een verhittingsregelsysteem en een terugvloeiakoeler, worden in van te voren vastgestelde hoeveelheden en verhoudingen de reactiecomponenten (H_2O_2 en het alkeen in het oplosmiddel) gebracht. Vervolgens
20 worden het katalytische systeem en de rest van het oplosmiddel met het "onium" zout in de gewenste hoeveelheden toegevoegd. Onder heftig roeren wordt het heterogene mengsel gedurende de gewenste tijd op de reactietemperatuur gebracht. Na afloop daarvan worden na de scheiding van de fasen en de afkoeling, etc., het epoxyde en
25 de reactiecomponenten onder toepassing van gebruikelijke methodes (bijvoorbeeld destillatie, etc.) afgescheiden.

De werkwijze blijkt bijzonder gemakkelijk te zijn dankzij de milde en eenvoudige werkomstandigheden.

Meer in het bijzonder maakt de werkwijze hetmogelijk op doeltreffende wijze te werken bij hoge alkeen-concentraties in een oplosmiddelmedium of eveneens in afwezigheid van een oplosmiddel, waardoor de daarbij behorende technologische en economische voordelen worden verkregen.

Bij de bekende processen, die niet de toepassing
35 beschrijven van oplosmiddelen en die in een homogene fase met geconcentreerd H_2O_2 worden uitgevoerd, worden grote overmaten van het

uitgangsalkeen voorgeschreven, die noodzakelijk zijn om binnen redelijke veiligheidsgrenzen te kunnen werken. Dit is niet relevant in het geval van de werkwijze volgens de uitvinding, waarbij de moeilijkheid met betrekking tot de veiligheid wordt ondervangen door toepassing van de dubbele fase techniek.

Nog andere voordelen worden verkregen bij toepassing van waterstofperoxyde in een lage concentratie omdat dit gemakkelijk en economisch in de handel verkrijgbaar is of gemakkelijk kan worden bereid zonder risico's voor de veiligheid.

Tenslotte is de werkwijze volgens de uitvinding door de daarbij verkregen hoge opbrengsten en door de hoge selectiviteit daarvan, samen met de hierboven aangegeven voordelen, van aanzienlijk belang voor de technische toepassing.

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

Voorbeelden IV, VI, XVIII en XIX zijn opgenomen voor vergelijkingsdoeleinden ter verkrijging van een vergelijking met de resultaten, die volgens de bekende processen worden verkregen.

20 Voorbeeld I

In een vierhalskolf, voorzien van roerder, thermometer en terugvloeikoeler, werden gebracht 22,1 g octeen-1 (0,197 mol), 0,8 g tricaprylmethylammoniumchloride (0,002 mol), 40 ml water, 1,65 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,005 mol), 0,83 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,006 mol), 2 ml H_3PO_4 met een concentratie van 14,7 % g/v (0,003 mol), 10,96 g 38,2 %'s H_2O_2 (0,123 mol) en 16 ml 1.2-dichloorethaan. Vervolgens werden aan het mengsel toegevoegd 1,30 ml 31,7 %'s H_2SO_4 en onder heftig roeren werd het mengsel snel gebracht op een temperatuur van 70°C en deze temperatuur werd gedurende 45 minuten gehandhaafd. Na afloop daarvan werd het reactie-medium geanalyseerd volgens de jodometrische methode, waarbij bleek dat 0,0023 molen niet-gereageerd H_2O_2 daarin aanwezig waren, terwijl door gaschromatografie (GLC) de aanwezigheid werd vastgesteld van 0,102 molen epoxyoctaan, hetgeen overeenkomt met een omzetting van H_2O_2 van 98,1 % en een selectiviteit ten opzichte van epoxyoctaan van 84,5 %.

Voorbeeld II

In een vierhalskolf, voorzien van roerder, thermometer en terugvloeikoeler, werden gebracht 35,61 g octeen-1 (0,318 mol), 60 ml benzeen, 1,06 g dicetyldimethylammoniumchloride (0,002 mol), 40 ml water, 3,3 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,010 mol), 7,0 ml H_3PO_4 met een concentratie van 14,7 % g/v (0,0105 mol) en 11,47 g H_2O_2 met een concentratie van 38,2 % (0,129 mol). Dit mengsel werd vervolgens snel gebracht op een temperatuur van 70°C onder heftig roeren en deze temperatuur werd gedurende 2 uren gehandhaafd. Na afloop van de reactie werd het reactiemedium jodometrisch geanalyseerd, waarbij bleek dat 0,0097 mol niet-gereageerd H_2O_2 aanwezig was, en door gaschromatografie werd vastgesteld dat 0,1014 mol epoxyoctaan was gevormd, hetgeen overeenkomt met een omzetting van waterstofperoxyde van 92,4 % bij een selectiviteit ten opzichte van epoxyoctaan van 86,4 %.

Voorbeeld III

In een vierhalskolf, voorzien van roerder, thermometer en terugvloeikoeler, werden gebracht 22,1 g 1-octeen (0,197 mol), 1,06 g dicetyldimethylammoniumchloride (0,002 mol), 40 ml water, 1,65 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,005 mol), 0,83 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,006 mol), 2 ml H_3PO_4 met een concentratie van 14,7 % g/v (0,003 mol) en 10,96 g 38,2 %'s H_2O_2 (0,123 mol). Vervolgens werden toegevoegd 0,95 ml 31,7 %'s H_2SO_4 en onder heftig roeren werd het mengsel snel gebracht op een temperatuur van 70°C en deze temperatuur werd gedurende 45 minuten gehandhaafd. Na afloop van de reactie werd het reactiemengsel jodometrisch geanalyseerd, waarbij bleek dat 0,006 mol niet-gereageerd H_2O_2 aanwezig was, terwijl door vloeistof-gas-chromatografie (LGC) de aanwezigheid werd vastgesteld van 0,0936 molen epoxyoctaan, hetgeen overeenkomt met een omzetting van het H_2O_2 van 95 % bij een selectiviteit ten opzichte van epoxyoctaan van 80 %.

Voorbeeld IV (vergelijkend voorbeeld)

Voorbeeld II werd herhaald met deze uitzondering, dat het H_3PO_4 werd vervangen door een equivalente hoeveelheid H_2SO_4 . Na een reactieduur van 2 uren werden in het reactiemedium de aanwezigheid vastgesteld van 0,0986 molen niet-gereageerd waterstof-

peroxyde en 0,007 molen epoxyoctaan, overeenkomende met een omzetting van waterstofperoxyde van 23,5 % bij een selectiviteit ten opzichte van epoxyoctaan van 23,2 %.

Voorbeeld V

5 In een vierhalskolf, voorzien van roerder, thermometer en terugvloeikoeler, werden gebracht 22,1 g 1-octeen (0,197 mol), 0,8 g (0,002 mol) tricaprylmethylammoniumchloride, 40 ml H_2O , 1,65 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (0,005 mol), 3,12 g (0,010 mol) $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$, 10,96 g (0,123 mol) 38,2 %'s H_2O_2 en 16 ml 1.2-dichloorethaan. Vervolgens werden toegevoegd ongeveer 3 ml 31,7
10 %'s H_2SO_4 en onder heftig roeren werd het mengsel gebracht op een temperatuur van $70^\circ C$ en deze temperatuur werd gedurende 45 minuten gehandhaafd. Na afloop van de reactie werden in het reactiemedium de aanwezigheid vastgesteld van 0,0047 mol niet-
15 gereageerd H_2O_2 (omzetting 96,2 %) en 0,0978 molen epoxyoctaan (selectiviteit 82,6 %).

Voorbeeld VI (vergelijkend voorbeeld).

De werkwijze van voorbeeld V werd herhaald met deze uitzondering, dat de werkwijze werd uitgevoerd in volledig afwezig-
20 heid van wolframaten en onder toepassing van 2,40 ml 31,7 %'s H_2SO_4 . Na een reactieduur van 60 min. werd in het reactiemedium de aanwezigheid vastgesteld van een hoeveelheid H_2O_2 , die gelijk was aan de hoeveelheid die aanvankelijk werd toegevoegd. Uit de LGC bleek dat in het geheel geen epoxyoctaan aanwezig was.

Voorbeeld VII

De werkwijze van voorbeeld I werd herhaald met deze uitzondering, dat 0,93 g hexadecyltributylfosfoniumchloride (0,002 mol) werd gebruikt in plaats van het kwaternaire ammonium-
30 zout. Na een reactieduur van 60 minuten werd in het reactiemedium de aanwezigheid vastgesteld van 0,0051 molen niet-gereageerd H_2O_2 (omzetting 95,9 %) en 0,0892 molen epoxyoctaan (selectiviteit 75,6 %).

Voorbeeld VIII

Voorbeeld II werd herhaald onder gebruikmaking
35 als katalysator van 2,46 g natriumfosfowolframaat (0,010 g.atoom W) en onder toevoeging aan het reactiesysteem van 1,9 ml NaOH met

een concentratie van 35 %. Na een reactieduur van 2 uren als in voorbeeld I werden in het reactiemedium de aanwezigheid vastgesteld van 0,0376 molen niet-gereageerd waterstofperoxyde en 0,0568 molen epoxyoctaan, hetgeen overeenkomt met een omzetting van het waterstofperoxyde van 70,8 % bij een selectiviteit ten opzichte van epoxyoctaan van 62,1 %.

Voorbeeld IX

In een vierhalskolf, voorzien van roerder, thermometer en terugvloeikoeler, werden gebracht 31,1 g (0,379 mol) cyclohexeen, 0,53 g (0,001 mol) dicetyldimethylammoniumchloride, 40 ml H_2O , 0,66 g (0,002 mol) $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, 1,1 ml (0,0015 mol) 14,7 %'s g/v H_3PO_4 , 10,96 g (0,123 mol) 38,2 %'s H_2O_2 en 40 ml benzeen. Het mengsel werd onder heftig roeren snel verhit op 70°C en deze temperatuur werd gedurende 15 minuten gehandhaafd. Na afloop van deze periode werden in het reactiemengsel de aanwezigheid vastgesteld van 0,009 molen niet-gereageerd H_2O_2 en 0,096 molen epoxycyclohexaan, overeenkomende met een omzetting van waterstofperoxyde van 92,6 % bij een selectiviteit ten opzichte van epoxycyclohexaan van 84 %.

Voorbeeld X

In een vierhalskolf, voorzien van roerder, thermometer en terugvloeikoeler, werden gebracht 16,2 g cyclohexeen (0,197 mol), 60 ml benzeen, 1,06 g dicetyldimethylammoniumchloride (0,002 mol), 40 ml water, 3,3 g (0,010 mol) $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, 4,62 ml (0,0069 mol) 14,7 %'s g/v H_3PO_4 en 11,47 g (0,129 mol) 38,2 %'s H_2O_2 .

Dit mengsel werd onder heftig roeren snel gebracht op een temperatuur van 70°C en deze temperatuur werd gedurende 30 minuten gehandhaafd.

Na afloop van de reactie werden in het reactiemedium de aanwezigheid vastgesteld van 0,015 molen niet-gereageerd H_2O_2 en 0,099 molen epoxycyclohexaan, overeenkomende met een omzetting van het waterstofperoxyde van 88,4 % bij een selectiviteit ten opzichte van epoxycyclohexaan van 86,8 %.

Voorbeeld XI

In een vierhalskolf, voorzien van roerder, thermo-

meter en terugvloeikoeler, werden gebracht 30,2 g (0,368 mol) cyclohexeen, 0,56 g (0,001 mol) dicetyldimethylammoniumchloride, 40 ml H_2O , 0,66 g (0,002 mol) $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, 1,1 ml 14,7 %'s g/v H_3PO_4 (0,0015 mol) en 11,2 g (0,126 mol) 38,2 %'s H_2O_2 . Onder
 5 heftig roeren werd het mengsel vervolgens gebracht op 70°C en deze temperatuur werd gedurende 15 minuten gehandhaafd (de reactie was aanvankelijk exotherm). Na afloop van de reactie werden in het reactiemedium de aanwezigheid vastgesteld van 0,0057 molen niet-gereageerd H_2O_2 (omzetting 95,5 %) en 0,0985 mol epoxycyclohexaan (selectiviteit 81,9 % ten opzichte van H_2O_2).
 10

Voorbeeld XII

In een vierhalskolf, voorzien van roerder, thermometer en terugvloeikoeler, werden gebracht 29,1 g (0,355 mol) cyclohexeen, 20 ml 1.2-dichloorethaan, 0,4 g (0,001 mol) tricaprylmethylammoniumchloride, 40 ml water, 0,66 g (0,002 mol)
 15 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, 1,1 ml (0,0015 mol) 14,7 %'s g/v H_3PO_4 en 10,96 g (0,123 mol) 38,2 %'s H_2O_2 .

Het reactiemengsel werd vervolgens snel gebracht op een temperatuur van 70°C en deze temperatuur werd gedurende 45
 20 minuten gehandhaafd. Na afloop van deze periode werden in het reactiemedium de aanwezigheid vastgesteld van 0,004 molen niet-gereageerd H_2O_2 en 0,099 molen epoxycyclohexaan, overeenkomende met een omzetting van waterstofperoxyde van 96,7 % bij een selectiviteit ten opzichte van epoxycyclohexaan van 83 %.

Voorbeeld XIII

Voorbeeld X werd herhaald met deze uitzondering, dat gebruik werd gemaakt van 4,9 ml H_3PO_4 met een concentratie van 14,7 % g/v (0,0074 mol) en dat gewerkt werd bij een temperatuur van 50°C. Na een reactieduur van 30 minuten werden in het reactie-
 30 medium de aanwezigheid vastgesteld van 0,037 molen niet-gereageerd H_2O_2 en 0,0848 molen epoxycyclohexaan, overeenkomende met een omzetting van het waterstofperoxyde van 71,3 % bij een selectiviteit ten opzichte van epoxycyclohexaan van 92,1 %.

Voorbeeld XIV

Voorbeeld XIII werd herhaald met deze uitzondering,
 35 dat de reactieduur 1 uur was. In het reactiemedium werden vervol-

gens de aanwezigheid vastgesteld van 0,0122 molen niet-gereageerd waterstofperoxyde en 0,0951 molen epoxycyclohexaan, overeenkomende met een omzetting van waterstofperoxyde van 90,5 % bij een selectiviteit ten opzichte van epoxycyclohexaan van 81,4 %.

5 Voorbeeld XV

Voorbeeld X werd herhaald onder gebruikmaking van 3,96 g WCl_6 (0,010 mol) inplaats van $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 3,58 g (0,010 mol) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in plaats van H_3PO_4 . Aan de reactiemassa werden vervolgens toegevoegd 8,5 ml 35 %'s NaOH. Na een reactieduur van 30 minuten werd in het reactiemedium de aanwezigheid vastgesteld van 0,01057 mol niet-gereageerd waterstofperoxyde en 0,0688 mol epoxycyclohexaan, overeenkomende met een omzetting van waterstofperoxyde van 91,6 % bij een selectiviteit ten opzichte van epoxycyclohexaan van 55,9 %.

15 Voorbeeld XVI

Voorbeeld X werd herhaald onder gebruikmaking van 3,52 g $\text{W}(\text{CO})_6$ (0,010 molen) in plaats van $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 3,58 g (0,010 mol) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ inplaats van H_3PO_4 . Aan dit mengsel werden vervolgens toegevoegd 2 ml H_2SO_4 met een concentratie van 31,7 %. Na een reactieduur van 30 minuten werden in het reactiemengsel vastgesteld de aanwezigheid van 0,00506 molen niet-gereageerd waterstofperoxyde en 0,0565 molen epoxycyclohexaan, overeenkomende met een omzetting van het waterstofperoxyde van 96,1 % bij een selectiviteit ten opzichte van epoxycyclohexaan van 43,6 %.

25 Voorbeeld XVII

Voorbeeld X werd herhaald met deze uitzondering, dat gebruik werd gemaakt van 4,4 ml 14,7 %'s g/v H_3PO_4 (0,0066 mol), dat gewerkt werd bij een temperatuur van 50°C en de reactieduur werd verlengd tot 1 uur. Vervolgens werden in het reactiemengsel vastgesteld de aanwezigheid van 0,0407 mol niet-gereageerd waterstofperoxyde en 0,0805 mol epoxycyclohexaan, overeenkomende met een omzetting van waterstofperoxyde van 68,4 % bij een selectiviteit ten opzichte van epoxycyclohexaan van 91,1 %.

Voorbeeld XVIII (vergelijkend voorbeeld)

35 De werkwijze van voorbeeld XVII werd herhaald met deze uitzondering, dat het fosforzuur werd vervangen door een equi-

valente hoeveelheid H_2SO_4 . Na een reactieduur van 30 minuten werd in het reactiemengsel de aanwezigheid vastgesteld van 0,00413 mol epoxycyclohexaan.

Voorbeeld XIX (vergelijkend voorbeeld)

5 De werkwijze van voorbeeld XVII werd herhaald met deze uitzondering, dat gewerkt werd in afwezigheid van $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en H_3PO_4 werd vervangen door 0,9 g (0,006 mol) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Na een reactieduur van 30 minuten bleek het waterstofperoxyde onveranderd te zijn, terwijl door LGC werd vastge-
10 steld dat geen epoxycyclohexaan aanwezig was.

Voorbeeld XX

De werkwijze van voorbeeld XIII werd herhaald met deze uitzondering, dat in plaats van $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gebruik werd gemaakt van 2,42 g (0,010 mol) $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, terwijl 5,1 g (0,0077
15 mol) H_3PO_4 met een concentratie van 14,7 % g/v werden gebruikt. Na een reactieduur van 30 minuten werd in het reactiemengsel de aanwezigheid vastgesteld van 0,1088 mol niet-gereageerd waterstofperoxyde en 0,0100 mol epoxycyclohexaan, overeenkomende met een omzetting van waterstofperoxyde van 15,6 % bij een selectiviteit
20 ten opzichte van epoxycyclohexaan van 49,5 %.

Voorbeeld XXI

Voorbeeld X werd herhaald met deze uitzondering, dat in plaats van $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en H_3PO_4 gebruik werd gemaakt van 2,46 g $2\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (natriumfosfowolframaat), overeenkomende
25 met 0,010 g.atoom W en 0,0008 g.atoom P. Aan dit mengsel werden vervolgens toegevoegd 1,9 ml 35 %'s NaOH. Na een reactieduur van 30 minuten werd in het reactiemengsel de aanwezigheid vastgesteld van 0,0877 mol niet-gereageerd waterstofperoxyde en 0,0245 mol epoxycyclohexaan, overeenkomende met een omzetting van waterstofperoxyde van 32,1 % bij een selectiviteit ten opzichte van
30 epoxycyclohexaan van 59,3 %.

Voorbeeld XXII

Voorbeeld II werd herhaald met deze uitzondering, dat gebruik werd gemaakt van 2,42 g (0,010 mol) $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in
35 plaats van $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en van 1,2-dichloorethaan (60 ml) in plaats van benzeen als oplosmiddel. Na een reactieduur van 2 uren werd

in het reactiemengsel jodometrisch de aanwezigheid vastgesteld van 0,1105 mol niet-gereageerd waterstofperoxyde en van 0,0081 mol epoxyoctaan, overeenkomende met een omzetting van waterstofperoxyde van 14,3 % bij een selectiviteit ten opzichte van epoxyoctaan van 43,8 %.

Voorbeeld XXIII

De werkwijze van voorbeeld I werd herhaald met deze uitzondering, dat 1-octeen werd vervangen door 33,35 g (0,1985 mol) 1-dodeceen. Na 1 uur werd in het reactiemengsel de aanwezigheid vastgesteld van 0,0059 mol waterstofperoxyde en 0,0958 mol 1.2-epoxydodecaan, overeenkomende met een omzetting van waterstofperoxyde van 91,9 % bij een selectiviteit ten opzichte van epoxydodecaan van 80,7 %.

Voorbeeld XXIV

In een autoclaaf met een capaciteit van 1 liter, gevoerd met glas en voorzien van een magnetische roerder, werden gebracht 2,48 g (0,0075 mol) $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1,25 g (0,009 mol) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2,9 ml (0,0044 mol) H_3PO_4 met een concentratie van 14,7 % g/v, 0,25 ml H_2SO_4 met een concentratie van 31,7 %, 50 ml 1.2-dichloorethaan, 1,3 g (0,0032 mol) tricaprylmethylammoniumchloride, 32,35 g (0,363 mol) H_2O_2 met een concentratie van 38,2 %. Na de verwijdering van de lucht uit de autoclaaf werden in de laatste tenslotte gebracht 72 g propaan (1,714 mol). Het reactiemengsel werd vervolgens onder heftig roeren verhit op 60°C, waardoor een druk van 18 atmosfeer werd bereikt. Het reactiemengsel werd vervolgens gedurende 1 uur op deze temperatuur gehouden. Na afloop van deze reactieperiode en na de afkoeling werd in het reactiemengsel de aanwezigheid vastgesteld van 6,32 g (0,186 mol) niet-gereageerd H_2O_2 en 6,73 g (0,116 mol) propyleen-oxyde, overeenkomende met een omzetting van waterstofperoxyde van 48,76 % bij een selectiviteit ten opzichte van propyleen-oxyde van 65,5 %. Bovendien verkreeg men 0,63 g (0,008 mol) propyleenglycol.

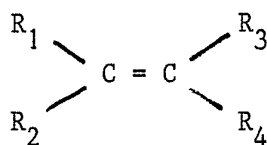
C o n c l u s i e s

1. Werkwijze voor de katalytische epoxydatie van alkenen door reactie met waterstofperoxyde volgens de dubbele fase techniek met "onium" zouten, met het kenmerk, dat de reactie
 5 wordt uitgevoerd in een waterig-organisch vloeibaar tweefasen-systeem, bestaande uit (a) een organische fase, die in hoofdzaak het alkeen bevat, en (b) een waterige zure fase, die in hoofdzaak het waterstofperoxyde bevat, in tegenwoordigheid van een katalytisch systeem, bestaande uit tenminste een eerste element of
 10 een derivaat daarvan, gekozen uit wolfram, molybdeen en vanadium, en tenminste een derivaat, gekozen uit die van fosfor en arseen.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de werkwijze wordt uitgevoerd bij temperaturen tussen ongeveer 0 en 120°C.

15 3. Werkwijze volgens conclusies 1 of 2, met het kenmerk, dat de werkwijze wordt uitgevoerd bij een druk tussen ongeveer 1 en 100 atmosfeer.

4. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het alkeen een alkeen is met de
 20 formule



25 waarin R_1 , R_2 , R_3 en R_4 , die eveneens gesubstitueerd kunnen zijn door functionele groepen, die inert zijn onder de reactie-omstandigheden, onafhankelijk voorstellen waterstofatomen of koolwaterstofgroepen, gekozen uit alkyl- en alkenylgroepen met tot 30 koolstofatomen, cycloalkyl- en cycloalkenylgroepen met 3-12 koolstofatomen, die eveneens vertakt kunnen zijn, aryl-, alkylaryl-
 30 en alkenylarylgroepen met 6-12 koolstofatomen, en waarbij bovendien een R_1 , R_2 , R_3 of R_4 groep samen met een aangrenzende groep alkyl- of alkenylgroepen met tot 12 koolstofatomen in de resulterende ring kunnen voorstellen.

5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk,
 35 dat de inerte functionele substituentgroep van het alkeen tenminste één groep is, die gekozen wordt uit hydroxylgroepen, halogeenato-

men, nitrogroepen, alkoxygroepen, amine-, carbonyl-, carboxyl-, ester-, amide- en nitrilgroepen.

6. Werkwijze volgens conclusies 4 of 5, met het kenmerk, dat het alkeen wordt gekozen uit onverzadigde alkyl-, alicyclische en alkylaryl-koolwaterstoffen met tot 20 koolstofatomen, onverzadigde alkylhalogeniden, onverzadigde zuren en hun esters, onverzadigde alcoholen en hun esters, en onverzadigde aldehyden en ketonen.

7. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de werkwijze wordt uitgevoerd bij een pH-waarde tussen ongeveer 2 en 6.

8. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het kwaternaire "onium" zout wordt omvat door de formule $(R'_1, R'_2, R'_3, R'_4 M)^+ X^-$, waarin M voorstelt een vijfwaardig element, dat behoort tot groep VA van het periodiek systeem, X^- voorstelt een anion, dat gekozen wordt uit Cl, Br, HSO_4^- , NO_3^- , en R'_1, R'_2, R'_3 en R'_4 voorstellen éénwaardige koolwaterstofgroepen met in totaal tot 70 koolstofatomen en bij voorkeur 25-40 koolstofatomen.

9. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de eerste katalysatorcomponent bestaat uit tenminste één element of een anorganisch, organisch of metaalorganisch derivaat van dit element, gekozen uit wolfram, molybdeen en vanadium, maar bij voorkeur wolfram, dat onder de reactie-omstandigheden in situ kan worden omgezet in een katalytisch actieve verbinding of stof.

10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat het eerste element, waaruit de katalysator bestaat, wordt gekozen uit de oxyden, gemengde oxyden, oxyuren, homopolyzuren en hun zouten, heteropolyzuren en hun zouten, de zouten afgeleid van de anorganische waterstofzuren, de naftenaten, de acetylacetonaten en de carbonylderivaten van de elementen W, Mo en V.

11. Werkwijze volgens conclusies 9 of 10, met het kenmerk, dat de eerste katalysatorcomponent wordt gekozen uit W, Mo en V in de metaaltoestand, wolfram-, molybdeen- en vanadiumzuren en de overeenkomstige neutrale zouten of zuren van alkalimetaal of

aardalkalimetalen, de metaalcarbonylen $W(CO)_6$ en $Mo(CO)_6$, de oxyden MoO_2 , Mo_2O_5 , Mo_2O_3 , MoO_3 , WO_2 , W_2O_5 , WO_6 , VO_2 , V_2O_3 , V_2O_5 , de sulfiden WS_2 en WS_3 , de oxychloriden, de chloriden, de naffenaten en de stearaten van molybdeen, wolfram en vanadium.

5 12. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de tweede katalysatorcomponent bestaat uit tenminste één anorganisch, organisch of metaalorganisch derivaat van een element, gekozen uit fosfor en arseen, dat onder de reactie-omstandigheden een katalytisch actieve combinatie kan
10 vormen met de eerste component van conclusies 9-11.

 13. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat de tweede katalysatorcomponent wordt gekozen uit oxyden, oxyzuren en hun zouten, uit sulfiden, zoutej afgeleid van waterstofzuren, van fosfor en arseen, de verbindingen met de formule
15 $R''_1R''_2M(=O)X$ en $R''_3M(=O)XY$, waarin M het element is dat gekozen wordt uit P en As en R''_1 , R''_2 en R''_3 onafhankelijk voorstellen waterstofatomen, alkyl-, cycloalkyl-, aryl-, alkylarylgroepen met tot 12 koolstofatomen, en waarin X en Y onafhankelijk voorstellen waterstof, alkylgroepen, arylgroepen, aralkylgroepen, hydroxy-
20 groepen, halogeenatomen, alkoxygroepen, carboxylgroepen en een anorganisch oxyzuur.

 14. Werkwijze volgens conclusie 12 of 13, met het kenmerk, dat de tweede katalysatorcomponent wordt gekozen uit fosforigzuur, fosforzuur, polyfosforzuur, pyrofosforzuur, arsenig zuur, arseenzuur, fosfonzuur, arsonzuur en hun alkali-
25 metaalzouten, de oxyden P_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 , As_2O_5 , de oxychloriden, de fluoriden, chloriden van fosfor en arseen.

 15. Werkwijze volgens conclusies 9-14, met het kenmerk, dat de twee of meer elementen, waaruit de katalysator bestaat, deel uit maken van één en hetzelfde complexe molecuul, dat deze elementen bevat.
30

 16. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat de twee of meer elementen, waaruit de katalysator bestaat, deel uitmaken van een derivaat van heteropolyzuren, gekozen uit fosfowolfram-, arsenowolfram- en fosfomolybdeen-heteropolyzuren en hun alkalimetaal- en aardalkalimetaalzouten.
35

17. Werkwijze volgens conclusies 9-16, met het kenmerk, dat de twee of meer componenten van het katalytische systeem worden gebruikt in een wederzijdse atoomverhouding, uitgedrukt als het totaal van de metalen, die behoren tot de eerste groep, met betrekking tot het totaal van de metalen, die behoren tot de tweede groep van elementen, van tussen 12 en 0,1 en bij voorkeur tussen 1,5 en ongeveer 0,25.

18. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het katalytische systeem wordt gebruikt in hoeveelheden van 0,0001 tot 1 gramatoom totaal metaal of metalen, die behoren tot de eerste groep van elementen, per mol waterstofperoxyde, bij voorkeur in een hoeveelheid van ongeveer 0,005-0,2 gramatoom per mol.

19. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het katalytische systeem bestaat uit mengsels van katalyserende elementen en/of derivaten daarvan.

20. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de bij de werkwijze gebruikte hoeveelheden van de kwaternaire "onium"-zouten liggen tussen 0,01 en 2 molen "onium"zout per gramatoom katalysator, bij voorkeur tussen 0,1 en 1 mol per gramatoom, gebaseerd op de eerste component of de totale som van de eerste katalysatorcomponenten.

21. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het "onium"-zout wordt gekozen uit dicetylmethylammoniumchloride en tricaprylmethylammoniumchloride.

22. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het alkeen wordt gebruikt in verhoudingen met betrekking tot het waterstofperoxyde, die liggen tussen 0,1 en 50 molen alkeen per mol waterstofperoxyde, bij voorkeur tussen 1 en 20 molen per mol.

23. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de alkeen-concentratie in de organische fase ligt tussen 5 en 95 gew.%.

24. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de waterstofperoxyde-concentra-

tie in de waterige fase ligt tussen ongeveer 0,1 en 70 %.

25. Werkwijze volgens conclusie 24, met het kenmerk, dat de waterstofperoxyde-concentratie in de waterige fase ligt tussen ongeveer 1 en 10 %.

5 26. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de organische fase bestaat uit het uitgangsalkeen.

10 27. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat men als oplosmiddelen voor de organische alkeenfase gebruik maakt van inerte oplosmiddelen, die nagenoeg onmengbaar zijn met de waterige fase, en die bij voorkeur worden gekozen uit alifatische, alicyclische en aromatische koolwaterstoffen, chloorkoolwaterstoffen, alkylesters en mengsels daarvan.

15 28. Werkwijze volgens conclusie 27, met het kenmerk, dat het oplosmiddel wordt gekozen uit benzeen en 1.2-dichloorethaan.

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

20

8004084