

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 145300 B

- (21) Ansøgning nr. 1125/76 (51) Int.Cl.³ C 07 D 317/36
(22) Indleveringsdag 16. mar. 1976
(24) Løbedag 16. mar. 1976
(41) Alm. tilgængelig 18. sep. 1976
(44) Fremlagt 25. okt. 1982
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 17. mar. 1975, 21320/75, IT

(71) Ansøger ANIC S.P.A., Palermo, IT.

(72) Opfinder Carlo Neri, IT: Gioacchino Cipriani, IT.

(74) Fuldmægtig Internationalt Patent-Bureau.

- (54) Fremgangsmåde til fremstilling af
ethylencarbonat eller propylencar-
bonat.

Opfindelsen angår en særlig fremgangsmåde til fremstilling af ethylencarbonat eller propylencarbonat ved omsætning af henholdsvis ethylenoxid eller propylenoxid med carbondioxid i nærværelse af en katalysator.

Der kendes fremgangsmåder af denne art, hvor man som katalysator anvender en nitrogenholdig base. Således kendes der fra britisk patentskrift nr. 760.966 en sådan fremgangsmåde, hvorved man imidlertid må arbejde ved temperaturer på 180-200°C og tryk på 50-100 atmosfærer for at opnå tilfredsstillende udbytter. Også fra tysk fremlæggelsesskrift nr. 1.008.315 kendes der en sådan fremgangsmåde, hvor man eventuelt desuden arbejder i nærværelse af et fortyndingsmiddel, såsom dioxan. Ved sidstnævnte fremgangsmåde skal der arbejdes ved temperaturer mellem 100 og 400°C og et tryk på over 35 at. Ifølge eksemplerne i nævnte fremlæggelsesskrift arbejdes der imidlertid altid ved tryk over 100 at.

DK 145300 B

Det har nu vist sig, at man ved anvendelse af en kombination af en alkanol og en nitrogenholdig base som katalysator kan opnå høje udbytter ved lavere temperaturer og ved lavere tryk end de ved de kendte fremgangsmåder anvendte. Navnlig muligheden af at anvende lavere tryk betyder en lettelse af arbejdsbetingelserne.

I overensstemmelse med det ovenstående er fremgangsmåden ifølge opfindelsen ejendommelig ved, at katalysatoren består af en kombination af en alkanol og en nitrogenholdig base.

Det er også kendt, at ethylencarbonat eller propylencarbonat kan syntetiseres under anvendelse af katalysatorer, der er dannet af tetraalkylammoniumhalogenider, ved temperaturer omkring 200°C og CO_2 -tryk i nærheden af 200 atmosfærer. Anvendelsen af sådanne katalysatorer under de ovenfor angivne betingelser frembyder betydelige tekniske vanskeligheder, som er forbundet med konstruktionen af anlæggene eller fremkomsten af korrosionsproblemer, som netop skyldes katalysatorernes kemiske natur.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen muliggør fremstilling af ethylencarbonat eller propylencarbonat ud fra ethylenoxid eller propylenoxid og CO_2 under mindre drastiske betingelser og uden noget halogenid er til stede i det hele taget.

Eksempler på alkanoler, der kan anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er methanol, ethanol, cyclohexanol og butanol, medens den nitrogenholdige base f.eks. kan vælges blandt trimethylamin, triethylamin, pyridin og dimethylanilin. Det er interessant, at den nitrogenholdige base også kan bestå af en basisk nitrogenholdig harpiks, der er uopløselig i reaktionsmediet, som sædvanligvis udgøres af ethylenoxidet eller propylenoxidet som sådant i blanding med den benyttede alkanol, men denne blanding kan dog også være fortyndet med et vilkårligt inddifferent opløsningsmiddel.

Der kan benyttes forskellige hensigtsmæssige udførelsesformer for fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Ifølge opfindelsen er det således hensigtsmæssigt, at mængden af den katalysatorkomponent, der er mindst af, ligger i området fra 0,1 til 30 vægt% i forhold til vægten af ethylenoxid eller propylenoxid. Forholdet mellem de to katalysatorkomponenter er ikke væsentligt, idet det er muligt at arbejde med et overskud af den nitrogenholdige base eller af alkanolen i forhold til den anden, men det sidste foretrækkes dog.

Ifølge opfindelsen er det endvidere hensigtsmæssigt, at omsætningen udføres ved temperaturer i området fra 0°C til 200°C , fortrinsvis mellem 80°C og 120°C , og under et tryk mellem 1 og 100 atmosfærer, fortrinsvis fra 1 til 30 atmosfærer.

Ved disse udførelsesformer opnår man især høje udbytter pr. tidsenhed, og idet man efter destillativ oparbejdning af reaktionsblandingen har mulighed for

kvantitativ recirkulering af ikke omsatte stoffer og katalysatorkomponenterne, kan man herigennem opnå praktisk taget kvantitative udbytter.

Omsætningen kan udføres enten kontinuerligt eller chargevis og enten i homogen eller heterogen fase.

Dersom der er tale om en chargevis udførelsesform for fremgangsmåden, kan denne f.eks. bestå i, at ethylenoxid eller propylenoxid og den nitrogenholdige base og alkanolen fyldes på en autoklav, hvorefter CO_2 tilføres under det ønskede tryk. Blandingen opvarmes på et bad til den ønskede temperatur, og trykket holdes konstant ved at tilføre CO_2 fra en bombe. Så snart der ikke sker yderligere absorption, tømmes autoklaven, og væsken destilleres. Alkanolen og den nitrogenholdige base kan genvindes og recirkuleres.

Er der derimod tale om en kontinuerlig udførelsesform for fremgangsmåden, består denne f.eks. i, at der gennem en lodret reaktor, der er opvarmet til den ønskede temperatur og fyldt med en basisk, ikke til salt omdannet harpiks, flyder en blanding af ethylenoxid eller propylenoxid og en alkanol under CO_2 -tryk. Effluenten kondenseres og destilleres herefter således, at "forløbene" er ethylenoxid eller propylenoxid og alkanolen, der atter bringes tilbage til reaktorens top med CO_2 , medens "destillationsresten" består af det ved processen dannede ethylencarbonat eller propylencarbonat.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen belyses nærmere ved hjælp af de efterfølgende eksempler.

Eksempel 1

Til en 300 ml autoklav, der er udstyret med omrører, sættes 60 g ethylenoxid, 15 g CH_3OH og 3,6 g Et_3N .

Carbondioxid ledes ved stuetemperatur under et tryk på 10 kg/cm^2 gennem blandingen, idet denne opvarmes til 50°C .

Trykket forøges på grund af opvarmningen, og det holdes på dets maksimumværdi ved kontinuert at tilføre den mængde CO_2 , der omsættes. Omsætningen følges ved gaschromatografi.

Efter 60 minutters omsætning er der en omdannelsesgrad på 30%, og udbyttet af ethylencarbonat er 29%.

Eksempel 2

Man følger den samme fremgangsmåde som i det foregående eksempel. Den eneste forskel er, at arbejdstemperaturen holdes i nærheden af 80°C . Efter 60 minutters omsætning, er der en omdannelsesgrad på 70%, og ethylencarbonat opnås i et udbytte på 68%.

Eksempel 3

Man anvender den samme blanding som i eksempel 1, med den forskel at arbejdstemperaturen holdes i nærheden af 110°C . Efter 1 times omsætning er der en omdannelsesgrad så høj som 92%, og ethylencarbonatudbyttet er 90%.

Eksempel 4

Man anvender den samme fremgangsmåde som i eksempel 1 kun med den forskel, at CO_2 tilføres ved stuetemperatur og under et tryk på 30 kg/cm^2 , og at omsætningstemperaturen bringes op på 80°C .

Efter 60 minutters omsætning er der en omdannelsesgrad på 83%, samt et ethylencarbonatudbytte på 81%.

Eksempel 5 (sammenligningseksempel)

Man anvender den samme fremgangsmåde som i eksempel 1, men med den forskel at der ikke tilsættes triethylamin.

Efter 2 timers omsætning er der intet spor af ethylencarbonat, selv ikke det ringeste spor.

Eksempel 6 (sammenligningseksempel)

Man følger den samme fremgangsmåde som i eksempel 1, men med den forskel at reaktionsblandingen ikke indeholder CH_3OH overhovedet.

Efter mere end 2 timers omsætning findes der ikke det ringeste spor af ethylencarbonat.

Eksempel 7

Man anvender samme fremgangsmåde som i eksempel 2, bortset fra at triethylamin er erstattet med en ækvimolær mængde pyridin.

Efter 60 minutters omsætning findes en omdannelse på 60% og et udbytte af ethylencarbonat på 50%.

Eksempel 8

Fremgangsmåden er den samme som i eksempel 2, bortset fra den nitrogenholdige base, som er en ækvimolær mængde dimethylanilin.

Efter 60 minutters omsætning er omdannelsesgraden 68% sammen med et udbytte på 65% ethylencarbonat.

Eksempel 9

En 300 ml autoklav fyldes med 79 g propylenoxid, 15 g CH_3OH og 3,6 g Et_3N . Idet man arbejder med en temperatur på 100°C og et tryk på 10 kg/cm^2 , opnår man efter 120 minutter en omdannelse på 70% og et udbytte af propylencarbonat på 68%.

Eksempel 10

En blanding, der består af 10 g ethylenoxid og 15 g CH_3OH , ledes gennem en trykpumpe og med en væskehastighed på 20 væskemilliliter/time til toppen af en reaktor hvor den kommer i kontakt med en strøm af CO_2 , der ligeledes ledes til ved reaktorens top.

Reaktoren, der forud er fyldt med 50 g basisk harpiks (Amberlite[®] 94 S) holdes termostatisk ved en temperatur på 80°C og under et tryk på 30 kg/cm^2 .

Udløbet fra reaktorens bund kondenseres, og ved analyse findes det, at det er ethylencarbonat.

Ydelsen pr. time for 1 kg katalysator er lig med 0,54 kg ethylencarbonat.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af ethylencarbonat eller propylencarbonat ved omsætning af henholdsvis ethylenoxid eller propylenoxid med carbondioxid i nærværelse af en katalysator, k e n d e t e g n e t ved, at katalysatoren består af en kombination af en alkanol og en nitrogenholdig base.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at mængden af den katalysatorkomponent, der er mindst af, ligger i området fra 0,1 til 30 vægt% i forhold til vægten af ethylenoxid eller propylenoxid.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at omsætningen udføres ved temperaturer i området 0°C til 200°C , fortrinsvis mellem 80°C og 120°C .

4. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at omsætningen udføres under et tryk mellem 1 og 100 atmosfærer, fortrinsvis fra 1 til 30 atmosfærer.

Fremdragne publikationer:

DE fremlæggeskrift nr. 1008315
GB patent nr. 760966.