
Octrooiraad



⑩ A Terinzagelegging ⑪ 8104098

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor de bereiding van glycolethers.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C07C 41/56, B01J 31/20, B01J 31/16.
- ⑦1 Aanvrager: Texaco Development Corporation te White Plains, New York, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. F.X. Noz c.s.
Algemeen Octrooibureau
Boschdijk 155
5612 HB Eindhoven.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8104098.
- ②2 Ingediend 4 september 1981.
- ③2 Voorrang vanaf 12 september 1980.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 186934 .
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 1 april 1982.

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

Korte aanduiding: Werkwijze voor de bereiding van glycolethers.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van glycolmonoalkylethers en glycoldialkylethers door het bewerkstelligen van een reactie tussen een mengsel van waterstof, koolmonoxyde, een aldehyde met formule $RCHO$, waarbij R waterstof is of een alkylgroep met 1-10 koolstofatomen en een alcohol met formule $R'OH$, waarbij R' is alkyl met 1-10 koolstofatomen. Met name heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor de bereiding van glycolmonoalkyl- en dialkylethers door de reactie tussen synthesegas, een aldehyde en een alcohol onder toepassing van een specifiek katalysatorsysteem.

Er is een steeds grotere behoefte aan een ruime keuze aan monoalkyl- en dialkylglycolethers met een verschillend aantal koolstofatomen en structuren, welke stoffen van belang zijn voor een aantal in de handel zijnde stoffen en mengsels. Dergelijke ethers worden op ruime schaal toegepast als oplosmiddel, reactiemedium en dergelijke. Bij conventionele procédés wordt een olefineoxyde zoals ethyleenoxyde eerst bereid uit een olefine en in reactie gebracht met een hiertoe geschikte alcohol. Omdat de kosten van de stoffen die zijn afgeleid uit oliebronnen snel zijn gestegen is veel onderzoek gedaan naar het vinden van nieuwe procédés voor het bereiden van dergelijke glycolethers waarbij dangeen olefine hoeft te worden toegepast als uitgangsmateriaal. Een van deze nieuwe werkwijzen voor de bereiding van glycolmonoalkylethers, waarbij een acetaal in reactie wordt gebracht met koolmonoxyde en waterstof in aanwezigheid van een kobaltcarbonyl-katalysator is beschreven in het Duitse octrooischrift 875.802 en in het Duitse octrooischrift 890.945. Deze werkwijze heeft echter een aantal nadelen met name een lage selectiviteit van de glycolether en de ontleding van de carbonylkatalysator tijdens het terugwinnen van het produkt uit het reactiemengsel.

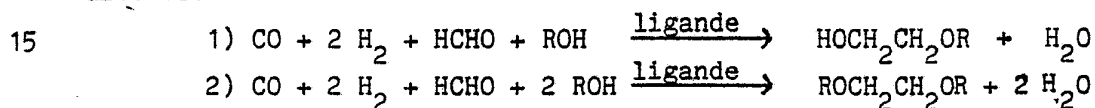
In het Amerikaanse octrooischrift 4.071.568 is een werkwijze vermeld voor het bereiden van glycolmonoethers waarbij een katalysator wordt toegepast zoals kobaltcarbonyl, gecombineerd met een driewaardige organische fosforverbinding zoals tri-n-butylfosfine, waarvan is aangegeven dat hiermee een betere selectiviteit wordt bewerkstelligd.

Een van de doelstellingen volgens de uitvinding is het verkrijgen van een nieuwe werkwijze ter bereiding van glycolmonoalkyl- en dialkylethers onder toepassing van een nieuw katalysatorsysteem waarbij het uit-

gangsmengsel dat een aldehyde, alcohol en synthesegas bevat wordt toegepast. Een andere doelstelling volgens de uitvinding is het verkrijgen van een werkwijze voor de bereiding van glycolalkylethers met een hoge opbrengst.

5 De werkwijze volgens de uitvinding ter bereiding van monoalkylethers en dialkylethers van glycol wordt hierdoor gekenmerkt dat de reactie wordt uitgevoerd bij een druk van ten minste 35,5 bar in aanwezigheid van een katalysator bestaande uit een kobalthoudende verbinding en ten minste een donorligande met een element uit groep VI B van
10 het Periodiek Systeem.

De werkwijze volgens de uitvinding wordt weergegeven door de volgende reactievergelijkingen, die slechts ter toelichting zijn bedoeld voor de reactie tussen koolmonoxyde, waterstof, formaldehyde en een alcohol:



Een ruim aantal alcoholen en aldehyden kan worden toegepast bij de werkwijze volgens de uitvinding.

Een hoge mate van selectiviteit is bewerkstelligd door het toepassen van de onderhavige reactie. Wanneer bijvoorbeeld formaldehyde
20 en butanol in reactie worden gebracht met koolmonoxyde en waterstof volgens de onderhavige werkwijze is de gecombineerde opbrengst aan ethyleenglycolmonobutyl en dibutylethers hoog, te weten 64%, gebaseerd op het formaldehyde dat is toegevoerd aan de reactor.

25 Zodoende betreft het onderhavige procédé een werkwijze voor de bereiding van monoalkylethers en dialkylethers door een mengsel van waterstof, koolmonoxyde, een aldehyde met formule RCHO , waarbij R is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof en alkylgroepen met 1-10 koolstofatomen, en een alcohol met formule R'OH , waarbij R' een alkylgroep is
30 met 1-10 koolstofatomen, met elkaar in reactie te brengen in aanwezigheid van een katalysator die een kobalthoudende verbinding bevat en ten minste één donorligande met een element uit groep VI B van het Periodiek Systeem bij een druk boven atmosferische druk te weten 35,5 bar of hoger, totdat de glycolmonoalkylethers en dialkylethers zijn gevormd en deze ethers
35 worden gewonnen uit het reactiemengsel.

Bij het uitvoeren van de werkwijze volgens de uitvinding worden selectief met een hoge opbrengst de gewenste glycolmonoalkylethers en dialkylethers verkregen en is het nodig om voldoende koolmonoxyde, water-

stof, aldehyde en alcohol toe te voeren aan de reactor, zodat ten minste wordt voldaan aan de stoechiometrische hoeveelheden die zijn vermeld in de vergelijkingen 1) en 2), hoewel een overmaat van één of meer van de reactanten ten opzichte van de stoechiometrische hoeveelheid aanwezig kan zijn.

5 Katalysatoren die geschikt zijn om te worden toegepast voor het uitvoeren van deze werkwijze bevatten kobalt. De kobalthoudende verbindingen kunnen worden gekozen uit een ruim aantal organische of anorganische verbindingen, complexen en dergelijke, zoals hieronder nader zal worden
10 toegelicht. Het is enkel noodzakelijk dat de katalysator-precursor die in feite wordt toegepast het metaal in een van de ionische toestanden bevat. De in feite toegepaste katalytisch actieve stof is dan zodanig dat hiervan wordt aangenomen dat deze kobalt bevat in complexe combinatie met het ligande en met koolmonoxyde en waterstof. De meest effectieve
15 katalysator wordt verkregen wanneer kobalthydrocarbonyl wordt opgelost in de toegepaste alcohol die als co-reactant wordt gebruikt.

 De kobalthoudende katalysator-precursors kunnen worden toegepast in een aantal verschillende vormen. Zo kan bijvoorbeeld kobalt worden toegevoegd aan het reactiemengsel in oxydevorm, zoals kobalt(II)oxyde
20 (CoO) of kobalt(II,III)oxyde (Co_3O_4). Anderzijds kan het worden toegevoegd als het zout van een mineraal zuur zoals kobalt(II)chloride (CoCl_2), kobalt(II)chloridehydraat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kobalt(II)bromide (CoBr_2), kobalt(II)jodide (CoJ_2) en kobalt(II)nitraathydraat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), of als zout van een hiertoe geschikt organisch carbon-
25 zuur zoals kobalt(II)formiaat, kobalt(II)acetaat, kobalt(II)propionaat, kobaltnaftenaat, kobaltacetylacetaat en dergelijke. Kobalt kan ook worden toegevoegd aan de reactiezone als een carbonyl- of hydrocarbonylderivaat. Hiertoe geschikte voorbeelden zijn dikobaltoctacarbonyl ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$), kobalthydrocarbonyl ($\text{HCo}(\text{CO})_4$) en gesubstitueerde carbonylstoffen zoals trifenylfosfinekobalttricarbonyldimeer en dergelijke.
30

 De bij voorkeur toegepaste kobalthoudende verbindingen omvatten de oxyden van kobalt, kobaltzouten van een mineraal zuur, kobaltzouten van organische carbonzuren en kobaltcarbonyl- of hydrocarbonylderivaten. Van deze stoffen verdienen met name de voorkeur kobalt(II)chloride, kobaltacetylacetaat, kobalt(II)acetaat, kobalt(II)propionaat en
35 dikobaltoctacarbonyl.

 Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt de reactie uitgevoerd in de aanwezigheid van een katalysator die een kobalthoudende ver-

binding bevat en een donorligande met een element uit de groep VI B. De kobalthoudende verbinding kan een kobaltcarbonyl of een verbinding zijn die een kobaltcarbonylverbinding vormt onder de reactieomstandigheden. De katalysator kan worden toegevoerd aan het reactiesysteem als
5 een voorgevormd complex door het combineren van de kobalthoudende verbinding met een donorligande met een element uit groep VI B ter vorming van een complex en daarna worden toegevoerd aan het reactiemengsel. Anderzijds kan het ligande met het element van groep VI B en de kobalthoudende verbinding ook afzonderlijk worden toegevoerd aan het reactiesysteem
10 wanneer het complex wordt gevormd onder de reactieomstandigheden.

Het donorligande met het element uit groep VI B, dat kan worden toegepast met de kobalthoudende verbindingen omvat verbindingen met formule $R''-Y-R'''$, waarbij Y is gekozen uit een groep bestaande uit selenium, zwavel en zuurstof en R'' en R''' onafhankelijk van elkaar worden
15 gekozen uit een groep bestaande uit alkyl met 1-8 koolstofatomen zoals methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, heptyl, octyl en isomeren hiervan, aryl met 6-9 koolstofatomen zoals fenyl, tolyl en xylyl evenals gesubstitueerde alkyl of aryl waarbij de substituenten zijn alkoxy, halo en thiogroepen. Voorbeelden van donorliganden met een element uit groep VI B
20 zijn sulfiden zoals ditolylsulfide, di-n-butylsulfide, butylfenylsulfide, thioanisol, di-tert-butylsulfide, tert-butylmethylsulfide, difenylsulfide, bis(2-cyanoethyl)sulfide, 1,2-bis(fenylthio)ethaan, 2-chloorethylfenylsulfide, chloormethylfenylsulfide, p-chloorfenylmethylsulfide, ethylfenylsulfide en ethylthioethanol. Andere geschikte liganden zijn de
25 corresponderende seleniden en ethers zoals difenylselenide, difenyloxyde, di-n-butylselenide, dibutylether, di-n-octylether, butylfenylether en n-octylselenide.

Een bij voorkeur toegepaste groep van donorliganden met een element uit groep VI B zijn difenylseleniden, difenylsulfide en difenyl-
30 oxyde.

De hoeveelheid, uitgedrukt in grammol van het donorligande met het element uit groep VI B, per gramatoom kobalt, kan ruim worden gevarieerd en ligt in het algemeen tussen 0,1 en 100 en bij voorkeur
* tussen 0,5 en 5.

35 Alcoholen die geschikt zijn als uitgangsstof bij de werkwijze volgens de uitvinding komen overeen met formule $R'OH$, waarbij R' een alkylgroep is met 1-10 koolstofatomen. Geschikte alcoholen omvatten methanol, ethanol, propanol, butanol, heptanol, decanol en dergelijke en

isomeren hiervan.

Aldehyden die kunnen worden toegepast bij de werkwijze volgens de uitvinding omvatten verbindingen met formule $RCHO$, waarbij R is gekozen uit de groep bestaande uit waterstof en alkylgroepen met 1-10 koolstofatomen met name methyl, ethyl, butyl, hexyl, nonyl en dergelijke en isomeren hiervan. Verbindingen die een aldehyde kunnen afgeven onder reactieomstandigheden zoals aldehydepolymeren omvatten paraformaldehyde en trioxaan en deze stoffen kunnen tevens worden toegepast. De bij voorkeur toegepaste aldehyden zijn formaldehyde en paraformaldehyde.

De hoeveelheid kobaltkatalysator die wordt toegepast bij de werkwijze volgens de uitvinding is niet kritisch en kan binnen een ruim gebied variëren. In het algemeen kan de werkwijze volgens de uitvinding worden uitgevoerd in aanwezigheid van een katalytisch effectieve hoeveelheid van één of meer van de actieve kobalthoudende stoffen samen met één of meer donorliganden met een element uit groep VI B, waarmee de gewenste produkten in redelijke opbrengsten worden verkregen. De reactie heeft plaats zelfs wanneer een kleine hoeveelheid van ongeveer 1×10^{-6} gew.% en zelfs minder aan kobalt wordt gebruikt, op basis van het totale gewicht aan reactiemengsel. De bovengrens wordt bepaald door een aantal factoren zoals de katalysatorkosten, de partiële koolmonoxyde en waterstofdruk, de temperatuur en dergelijke. Een kobaltkatalysatorconcentratie van 1×10^{-5} tot ongeveer 10 gew.% kobalt, gebaseerd op het totale gewicht van het reactiemengsel, is in het algemeen gewenst bij het uitvoeren van de werkwijze volgens de uitvinding.

De temperatuur die kan worden toegepast bij deze synthese is een variabele, afhankelijk van andere experimentele factoren zoals de keuze van het aldehyde, de alcohol, de druk en de concentratie en de keuze van de bepaalde stoffen van de kobalthoudende verbinding en het donorligande met een element uit groep VI B. De temperatuur kan in het algemeen variëren van ongeveer $50^{\circ}C$ tot ongeveer $300^{\circ}C$ bij een verhoogde druk aan synthesegas. Een gebied van $100^{\circ}C$ tot ongeveer $250^{\circ}C$ verdient de voorkeur.

Bij een verhoogde druk van 35,5 bar of hoger wordt een aanzienlijke opbrengst verkregen aan de gewenste glycolethers door het toepassen van de werkwijze volgens de uitvinding. Een bij voorkeur toegepaste druk ligt tussen 70 en 350 bar, hoewel ook drukken boven 350 bar kunnen worden toegepast en waarbij geschikte opbrengsten aan gewenste stoffen

worden verkregen. De aangegeven druk heeft betrekking op de totale druk die wordt ontwikkeld door alle reagentia, hoewel deze nagenoeg volledig kan worden toegeschreven aan koolmonoxyde en waterstof.

De relatieve hoeveelheden koolmonoxyde en waterstof die in het
5 begin aanwezig zijn in het synthesesegasmengsel zijn variabel en deze hoeveelheden kunnen binnen een ruim gebied worden gevarieerd. In het algemeen is de molaire verhouding $\text{CO}:\text{H}_2$ gelegen tussen 20:1 en 1:20, bij voorkeur tussen 5:1 en 1:5, hoewel ook verhoudingen buiten deze gebieden kunnen worden toegepast. Met name bij continue bewerkingen,
10 maar ook bij batch-experimenten kunnen gasvormige mengsels van koolmonoxyde en waterstof worden toegepast samen met tot 50 volume % van één of meer andere gassen. Deze andere gassen kunnen één of meer inerte gassen omvatten zoals stikstof, argon, neon en dergelijke, of ze kunnen gassen omvatten die al of niet een reactie kunnen ondergaan onder de
15 CO -hydrogeneringsomstandigheden, zoals kooldioxyde, koolwaterstoffen zoals methaan, ethaan, propaan en dergelijke, ethers zoals dimethylether, methylethylether en diethylether.

Bij al deze syntheses moet ten einde een hoge mate van selectiviteit te bewerkstelligen de hoeveelheden koolmonoxyde, waterstof,
20 aldehyde en alcohol in het reactiemengsel aanwezig zijn in een voldoende mate, zodat ten minste wordt voldaan aan de stoichiometrische verhouding zoals vermeld in de vergelijkingen 1) of 2), in afhankelijkheid van de gewenste glycolalkylether. Een overmaat aan koolmonoxyde en/of waterstof of een van de andere reactanten ten opzichte van de stoichiometrische hoeveelheid kan desgewenst aanwezig zijn.
25

Zo ver als kan worden bepaald, zonder dat de uitvinding hiertoe wordt beperkt, leidt de kobalthoudende katalysator volgens het eentrapsprocédé primair tot de vorming van glycolalkyletherprodukten. Wanneer formaldehyde en methanol de co-reactanten zijn, dan zijn de hoofdprodukten
30 ethyleenglycolmonomethylether en ethyleenglycoldimethylether. Bijprodukten zoals water en dimethoxymethaan kunnen ook worden bepaald in de vloeibare produktfase.

De werkwijze volgens de uitvinding kan batchgewijs, half-continu of continu worden bewerkstelligd. De katalysator kan eerst batchgewijs
35 worden toegevoerd aan de reactiezone of kan continu of met tussenpozen worden toegevoerd aan die zone tijdens de synthesesreactie. De bewerkingsomstandigheden kunnen worden ingesteld om de vorming van het gewenste

esterprodukt te optimaliseren en deze stof kan worden gewonnen volgens op zich bekende werkwijzen zoals destillatie, fractionnering, extractie en dergelijke. Een fractie die rijk is aan kobalt-katalysatorcomponent kan vervolgens desgewenst worden gerecirculeerd aan de reactiezone en
5 hiermee kunnen dan additionele produkten worden ontwikkeld.

De produkten worden hierbij geanalyseerd door het uitvoeren van één of meer van de hierna genoemde analytische bewerkingen zoals gas-vloeistoffasechromatografie (glc), infrarood-analyse (ir), massaspectrometrie, nucleaire magnetische resonantie (nmr) en elementaire analyse
10 of een combinatie van deze technieken. De analyses worden meestal weergegeven als gewichtsdelen, de temperaturen worden uitgedrukt in °C en de druk in bars.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de volgende, niet beperkende voorbeelden.

15 Voorbeeld I

Aan een onder druk te brengen reactor van 450 ml die is voorzien van een glazen bekleding werd een mengsel toegevoerd bestaande uit dikobaltoctacarbonyl (2 mmol Co), difenylselenide (2 mmol) en paraformaldehyde (0,1 mol) in 37,1 g (0,5 mol) n-butanol. Na spoelen met stik-
20 stof werd de reactor gesloten en gespoeld met een gasmengsel dat gelijke molaire hoeveelheden koolmonoxyde en waterstof bevatte, waarna de reactor werd gebracht op een druk van 187 bar met een gasvormig mengsel dat 2 mol waterstof bevatte per mol koolmonoxyde en ten slotte werd de reactor onder roeren verwarmd tot een temperatuur van 160 °C. Nadat de reactor
25 gedurende 4 uren op 160 °C was gehouden werd deze afgekoeld, van de overmaat gas een monster genomen en belucht waarna een diep-bruin vloeibaar produkt in een hoeveelheid van 42,7 g werd verkregen.

De gas-vloeistof chromatografische analyse van het vloeibare produkt toonde de aanwezigheid aan van 16,8 gew.% ethyleenglycolmonobutylether, 1,0 gew.% ethyleenglycoldibutylether, 4,5 gew.% water en
30 75,2 gew.% niet-gereageerde n-butanol.

De geschatte opbrengst aan ethyleenglycolmonobutylether (op basis van de toegevoerde hoeveelheid paraformaldehyde) was 61 mol %. De totale hoeveelheid aan glycolmonobutyl en dibutylether bedroeg 64 mol %.

35 Na analyse van monsters van het afgas bleek dat dit bevatte 29,79% koolmonoxyde, 62,1% waterstof en 5,9% kooldioxyde.

De glycolmonobutylether werd teruggewonnen door destillatie onder verlaagde druk.

8104098

Voorbeelden II-IV

Hierbij werd in zijn algemeenheid de werkwijze gevolgd die is vermeld in voorbeeld I, waarbij additionele katalysatoren en promotoren werden toegepast waarbij:

- 5 a) in voorbeeld II het effectieve gebruik is aangetoond van difenylsulfide met dikobaltoctacarbonyl als katalysator,
- b) kobalt(II)acetaat en difenylselenide met goed gevolg werd toegepast als de oplosbare katalysator in voorbeeld III,
- c) in voorbeeld IV werd glycolmonobutyl en dibutylether bereid
10 onder toepassing van een 40%-ige oplossing van formaldehyde in butanol als uitgangsstof voor formaldehyde en
- d) in voorbeeld V is het effectieve gebruik aangegeven van difenyloxyde met dikobaltoctacarbonyl als katalysator.

De hierbij verkregen resultaten zijn samengevat in tabel A.

-TABEL A-

TABEL A

ethyleenglycolalkylethers uit synthesesgas

voor- beeld	katalysatorsamenstelling	alcohol	tijd (uren)	tempera- tuur (°C)	vloeistofsamenstelling #3 (gew.%)					opbrengst #4 (mol%)	
					H ₂ O	MeOH	BuOH	EGMBE	#5) EGDBe	BuOOCH	EGMBe
I *1)	Co ₂ (CO) ₈ -Se(C ₆ H ₅) ₂	BuOH	4	160	4,5	0,4	75,2	16,8	1,0	0,2	61
II *1)	Co ₂ (CO) ₈ -S(C ₆ H ₅) ₂	BuOH	4	160	4,9	0,2	82,1	10,6	0,1	0,1	38
III *1)	Co(OAc) ₂ -Se(C ₆ H ₅) ₂	BuOH	4	160	4,4	0,2	79,0	11,9	1,0	0,1	44
IV *2)	Co ₂ (CO) ₈ -Se(C ₆ H ₅) ₂	BuOH	4	160	8,7	1,7	63,0	11,5	0,3		24
V *1)	Co ₂ (CO) ₈ -(C ₆ H ₅) ₂ O	BuOH	4	160	4,5	0,2	72,0	11,5			46

Opmerkingen: *1) Omstandigheden: 2 mmol Co; 0,5 mol BuOH; 0,1 mol (HCHO)_n; Co:Se, 0 of 5 atoomverhouding 1:1, H₂:CO=2:1, beginindruk 2700 psi (187 bar),

*2) Omstandigheden: 0,1 mol (HCHO)_n wordt toegevoerd als een 40%-ige oplossing in butanol (8,0 g);

*3) 0,2 mol BuOH, 4 mmol Co; Co:Se atoomverhouding 2:1, H₂:CO = 2:1, beginindruk 2700 psi (187 bar),

*4) gas-vloeistof chromatografie, Karl Fischer titratie,

*5) EGMBe, ethyleenglycolmonobutylether, opbrengst op basis van toegevoerd formaldehyde,

*5) EGDBe, ethyleenglycoldibutylether.

8104098

Voorbeeld VI

De werkwijze die is vermeld in voorbeeld I werd herhaald waarbij een reactor van 180 ml werd toegepast die onder druk kan worden gebracht en voorzien van een glazen bekleding, aan welke reactor een
5 mengsel werd toegevoerd van dikobaltoctacarbonyl (2 mmol Co), 2 mmol difenylselenide en 0,1 mol paraformaldehyde in 16,0 g (0,5 mol) methanol. Na spoelen met synthesegas (CO/H_2 -mengsel) werd de reactor gebracht onder een druk van 187 bar met een gasvorming mengsel dat 2 mol waterstof bevatte per mol koolmonoxyde en het mengsel werd verwarmd onder roeren
10 tot 200 °C.

Na 4 uren de reactor op een temperatuur te hebben gehouden van 200 °C werd deze afgekoeld, van het resterende gas werden monsters genomen en de reactor werd belucht en 20,7 g van een groen-bruine vloeistof werd als produkt gewonnen.

15 De gas-vloeistof chromatografische analyse en een Karl Fischer titratie gaven aan dat in het vloeibare produkt aanwezig waren 5,6 gew.% ethyleenglycolmonomethylether, 0,3 gew.% ethyleenglycoldimethylether, 4,6 gew.% dimethoxymethaan, 10,3 gew.% water en 73,5 gew.% niet-gereageerde methanol.

20 Uit de analyse van de monsters van het afgas bleek dat hierin 61% waterstof, 29% koolmonoxyde en 6,7% kooldioxyde aanwezig was.

Voorbeeld VII

Hierbij werd de algemene werkwijze gevolgd die is beschreven in voorbeeld I-V, waarbij de reactor van 450 ml, welke reactor voorzien
25 was van een glazen bekleding, werd gevuld met 0,1 mol paraformaldehyde, dikobaltoctacarbonyl (2,0 mmol Co), 2,0 mmol difenylsulfide en 0,5 mol n-butanol. Na spoelen met synthesegas (CO/H_2 -mengsel) werd de reactor onder een druk van 187 bar gebracht met een gasvormig mengsel dat 2 mol waterstof bevatte per mol koolmonoxyde en het mengsel werd verwarmd onder
30 roeren tot 160 °C. Nadat gedurende 4 uren de temperatuur was gehandhaafd werd de reactor afgekoeld en belucht en een helder rood vloeibaar produkt werd gewonnen en gas-vloeistof chromatografisch geanalyseerd en onderworpen aan een Karl Fischer titratie. Er werd geen resterende hoeveelheid yaste stof gevonden.

35 Het vloeibare produkt werd onder verlaagde druk gedestilleerd en ethyleenglycolmonobutylether werd gewonnen als destillaatfractie bij een temperatuur van 48-52 °C bij een druk van 1 mm kwik. De resterende

8104098

katalysator bleef achter als een diep rood gekleurde vloeistof in een hoeveelheid van 2,3 g en deze resterende katalysatorvloeistof werd geretourneerd aan de reactor door wassen met 0,5 mol additionele n-butanol. Vers paraformaldehyde in een hoeveelheid van 0,1 mol werd eveneens
 5 toegevoegd, de reactor gesloten, gespoeld met synthesesgas en onder een druk gebracht van 187 bar met een CO/H₂-mengsel (1:2) en verwarmd tot 160 °C onder roeren gedurende 4 uren. Op deze wijze werd de synthese van ethyleenglycolmonobutylether met goed gevolg herhaald en verkregen uit het ruwe vloeibare produkt in een hoeveelheid van 44,5 g
 10 door de uitvoering van een destillatie onder verlaagde druk zoals boven is aangegeven.

De resterende katalysatoroplossing in een hoeveelheid van 4,8 g werd uit deze tweede cyclus opnieuw toegevoerd aan de reactor voor de verdere glycolethersynthese. De opbrengst aan glycolmonobutylether
 15 (op basis van toegevoerd paraformaldehyde) voor dit experiment, uitgevoerd in drie cycli is vermeld in tabel B.

TABEL B

bereiding van ethyleenglycolbutylethers uit
 synthesesgas onder herhaald gebruik van de katalysator.

20

voorbeeld	aantal katalysatorcycli	opbrengst aan ^{*1)} BuOCH ₂ CH ₂ OH (%)
VII	1	45
	2	46
	3	47

25

Opmerking: ^{*1)} opbrengst op basis van toegevoerde hoeveelheid (0,1 mol) paraformaldehyde bij het begin van elke katalysatorcyclus.

-CONCLUSIES-

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor de bereiding van glycolmonoalkylethers en glycoldialkylethers door het bewerkstelligen van een reactie tussen een mengsel van waterstof, koolmonoxyde, een aldehyde met formule $RCHO$, waarbij R is waterstof of een alkylgroep met 1-10 koolstofatomen en een alcohol met formule $R'OH$, waarbij R' is alkyl met 1-10 koolstofatomen, met het kenmerk, dat de reactie wordt uitgevoerd bij een druk van ten minste 35,5 bar in aanwezigheid van een katalysator bestaande uit een kobalthoudende verbinding en ten minste één donorligande met een element uit groep VI B van het Periodiek Systeem.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het reactiemengsel wordt verwarmd tot een temperatuur van 50-300 °C.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de reactie wordt uitgevoerd bij een druk van 70-350 bar.

4. Werkwijze volgens conclusies 1-3, met het kenmerk, dat de kobalthoudende verbinding een kobaltoxyde, kobaltzout van een mineraal zuur, kobaltzout van een organisch carbonzuur of een kobaltcarbonyl of hydrocarbonylderivaat is.

5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat de kobalthoudende verbinding wordt gekozen uit kobaltoxyde, kobaltchloride, kobaltjodide, kobaltnitraat, kobaltsulfaat, kobaltacetaat, kobaltpropionaat, kobaltacetylacetaat of dikobaltoctacarbonyl.

6. Werkwijze volgens conclusies 1-5, met het kenmerk, dat als aldehydeformaldehyde of paraformaldehyde wordt gebruikt.

7. Werkwijze volgens conclusies 1-6, met het kenmerk, dat als alcohol methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol of een isomeer hiervan wordt toegepast.

8. Werkwijze volgens conclusies 1-7, met het kenmerk, dat als donorligande een element van groep VI B wordt toegepast in een verbinding van formule $R''-Y-R''$, waarbij Y is selenium, zwavel of zuurstof en R'' en R'' , die gelijk of verschillend kunnen zijn zijn een alkylgroep met 1-8 koolstofatomen, aryl met 6-9 koolstofatomen of een dergelijke alkyl-, of arylgroep die gesubstitueerd is door alkoxy, thio of halogeen.

9. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat het donorligande met het element uit groep VI B is difenylselenide, difenylsulfide of difenylxyde.