



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **282 448 A5**4(51) C 07 C 43/23
C 07 C 41/03

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 07 C / 327 752 6	(22)	19. J4. 89	(44)	12. 09. 90
------	-----------------------	------	------------	------	------------

(71) siehe (73)

(72) Fischer, Horst, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schmidt, Bernd, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Schumann, Siegfried, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Welsch, Günter; Wolf, Manfred; Merkel, Dieter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Richter, Ute, Dipl.-Ing.; Schmidt, Frank, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Zölch, Lothar, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(73) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Bitterfeld, 4400, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Phenoxyethanol

(55) Herstellungsverfahren; Riechstoff- und Pflanzenschutzmittelzwischenprodukt; Phenoxyethanol; Phenol; Gas-Flüssig-Kontaktapparat

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phenoxyethanol, einem wertvollen Zwischenprodukt für Riechstoffe und Pflanzenschutzmittel. Die Umsetzung von flüssigem Phenol mit gasförmigem Ethylenoxid erfolgt in einem geeigneten Gas-Flüssig-Kontaktapparat in Gegenwart eines Katalysators, wobei das gasförmige Ethylenoxid vor Eintritt in die Flüssigphase über eine Füllkörperschüttung geleitet wird. Die Reaktion wird im Temperaturbereich zwischen 80 und 150°C und bei einem Druck von 0,13 bis 0,5 MPa mit einem bis zu 1,5fachen Überschuß an Ethylenoxid durchgeführt. Durch diese Art der Reaktionsführung können hohe Raum-Zeit-Ausbeuten erreicht werden.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Phenoxyethanol durch Umsetzung von Ethylenoxid und Phenol, gegebenenfalls unter Zusatz eines Katalysators, insbesondere Alkalilauge in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Ma.-%, bezogen auf Phenol, und gegebenenfalls eines Lösungsmittels, gekennzeichnet dadurch, daß das Ethylenoxid in gasförmigem Zustand gleichzeitig mit dem flüssigen Phenol oder dessen Lösung in einen Gas-Flüssig-Reaktor eingeleitet wird, wobei das Ethylenoxid vor Eintritt in die Flüssigphase über eine Füllkörperschüttung mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als $1500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ und einer Höhe von 5 bis 25% der Gesamthöhe des Reaktors, indem das Verhältnis des Füllkörperdurchmessers zu dem des Reaktors zwischen 1:15 und 1:75 liegt, geleitet und die Reaktion bei Temperaturen zwischen 80 und 150°C und in einem Druckbereich von 0,13 bis 0,5 MPa durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phenoxyethanol.

Phenoxyethanol ist ein wertvolles Zwischenprodukt, zum Beispiel zur Herstellung von Riechstoffen und Pflanzenschutzmitteln.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Oxalkylierung von OH-Gruppen enthaltenden Verbindungen wird in der Literatur ausführlich beschrieben. Die organischen Hydroxylverbindungen werden dabei mit Ethylenoxid bei Raum- oder erhöhter Temperatur unter Druck und in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt.

Von WOROSHZOW (Grundlagen der Synthese von Zwischenprodukten und Farbstoffen, Akademie-Verlag Berlin, 1966, S. 615) wird die Umsetzung von Phenolen mit Ethylenoxid beschrieben, dabei wird günstigerweise eine geringe Menge des entsprechenden Phenolats zugesetzt.

Nach SCHÖNFELDT (Oberflächenaktive Anlagerungsprodukte des Ethylenoxids, ihre Herstellung, Eigenschaften und Anwendung, Wiss. Verlagsgesellschaft M.B.H. Stuttgart, 1959, S. 24 bis 25) wird bei der Oxethylierung von Phenol, solange noch Phenol im Reaktionsmedium vorhanden ist, ausschließlich Monoglykoether gebildet. Als Katalysatoren werden Natrium- und Kaliumhydroxid, Natriumalkoholat sowie Natrium- bzw. Kaliumkarbonat genannt.

Von PATAT u. a. (J. of Polymer Sci. 12 [1954], S. 489) wird als Katalysator zur Oxethylierung von Phenol Natriumphenolat verwendet, wobei im Interesse einer Polyoxalkylierung mit großem Überschuß an Ethylenoxid gearbeitet wird.

Eine Umsetzung von Phenol mit Ethylenoxid kann auch ohne Katalysator erfolgen, allerdings bei stark vermindertem Reaktionsvermögen (PATAT u. a., Kunststoffe, Plastica 5 [1958], S. 297). Zur technischen Realisierung der Oxethylierung von Phenol wird in der DE-PS 605973 ein Verfahren zur Herstellung von Ethern aus hydroxylhaltigen organischen Verbindungen und Ethylenoxid erstmalig beschrieben, bei dem man auf OH-Gruppen enthaltende organische Verbindungen Ethylenoxid einwirken läßt. Es wird im Autoklav gearbeitet und das Ethylenoxid flüssig nach und nach zugesetzt. Diese Verfahrensweise wird in kaum veränderter Form auf dem Gebiet der kleintonnagigen chemischen Produktion angewendet. Das Phenol wird gegebenenfalls mit einem Katalysator, beispielsweise Natronlauge, und/oder einem Lösungsmittel im Autoklav bzw. Rührapparat vorgelegt. Nach Verschließen des Apparates wird mehrmals mit Stickstoff gespült. Im Anschluß an den letzten Spülgang wird das Reaktionsgefäß unter einem bestimmten Stickstoffdruck bis zur erforderlichen Reaktionstemperatur aufgeheizt. Nun wird das Ethylenoxid portionsweise in den Autoklav gedrückt. Der Druck steigt auf etwa 0,55 MPa an und fällt im Verlaufe der Reaktion auf den Stickstoffdruck (0,15 MPa) ab.

Der Apparat wird mit Wasser gekühlt und die Reaktionsmischung ständig gerührt. Das portionsweise Einleiten von Ethylenoxid wird dann beendet, wenn der gewünschte Endumsatz des zu oxethylierenden Phenols erreicht ist und kein Ethylenoxidüberdruck mehr vorhanden ist. Danach kann entleert werden.

In ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, 1963, Bd. 14, S. 50 bis 51, sowie in SCHÖNFELDT (Oberflächenaktive Anlagerungsprodukte des Ethylenoxids, ihre Herstellung, Eigenschaften und Anwendung, Wiss. Verlagsgesellschaft M.B.H. Stuttgart, 1959, S. 64 bis 65) wird der Chargenbetrieb der Oxethylierung so beschrieben, daß das Ethylenoxid nach und nach zugesetzt wird, wobei vorher mit Stickstoff gespült werden muß. Die Temperatur soll zwischen 100 und 200°C liegen, der Druck bis 0,5 MPa betragen. Ethylenoxid wird flüssig eingeleitet.

Zur kontinuierlichen Anlagerung von Ethylenoxid an Alkylphenol wird ein Verfahren beschrieben, bei dem ein Gemisch aus Ethylenoxid und Alkylphenol nach Zugabe von pulverisiertem Natriumhydroxid in ein ummanteltes Hochdruckrohr von 6 mm Durchmesser und 200 m Länge gegeben wird. Der Druck beträgt dabei 10 bis 15 MPa, die Temperatur erreicht maximal 210°C. Es wird in zwei Stufen mit jeweils der halben Menge Ethylenoxid gearbeitet. Die Kapazität liegt mit etwa 1000 t Produkt pro Jahr oberhalb der für kleintonnagige hochveredelte Produkte üblichen Jahresmenge.

In der DE-PS 2248424 wird ein Verfahren zum kontinuierlichen Herstellen von Oxalkylierungsprodukten vorgestellt. Dabei wird Ethylenoxid an unter Normalbedingungen flüssige organische Verbindungen mit aktivem Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren bei Temperaturen von 100 bis 200°C angelagert. Die Verbindung mit aktivem Wasserstoff wird am Kopf einer Füllkörperkolonne eingeleitet, während das Ethylenoxid am unteren Ende eingespeist wird. Das Oxalkylierungsprodukt wird am Fuß der Kolonne abgenommen. Die Kühlung des Reaktionsgemisches erfolgt indirekt.

Die Nachteile der bekannten Verfahren zur Oxethylierung im Chargenbetrieb bestehen in den für alle Chargenprozesse typischen hohen Aufwendungen, den infolge des periodischen An- und Abfahrens der Anlage bedingten Totzeiten und den dadurch

begrenzten Raum-Zeit-Ausbeuten am Produkt. Weiterhin wird durch das schrittweise Einleiten von Ethylenoxid ein relativ großer Aufwand zur Vereinigung der Reaktionspartner betrieben. Diese bisher bekannte Betriebsweise gründet sich auf die hohen Sicherheitsanforderungen beim Umgang mit Ethylenoxid.

Der Nachteil des bekannten kontinuierlichen Verfahrens zur Oxethylierung von Alkylphenol besteht in den für Hochdruckanlagen notwendigen ausrüstungstechnischen und werkstoffseitigen Aufwendungen, die in der kleintonnagigen höherveredelnden chemischen Industrie kaum zu rechtfertigen sind und erst bei Jahresproduktionen von größer 1 000 t rentabel werden. Der Nachteil des Normaldruckverfahrens besteht in der Realisierung zusätzlicher Einbauten in der Füllkörperschüttung zur Sicherung der Wärmeabfuhr.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein neues Verfahren zur Herstellung von Phenoxyethanol zu entwickeln, das gegenüber bekannten technischen Lösungen folgende Vorteile aufweist:

- höhere Raum-Zeit-Ausbeute bei kleintonnagigen Prozessen,
- Vermeidung des sukzessiven Einleitens von Ethylenoxid,
- Erhöhung der Sicherheit während der Prozeßführung,
- geringere Neigung zur Überoxethylierung und Erhöhung der Produktqualität.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Phenoxyethanol aus Ethylenoxid und Phenol zu entwickeln, das mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute arbeitet und das den Mangel des sukzessiven Einleitens von Ethylenoxid nicht mehr aufweist. Das Verfahren muß dabei den sicherheitstechnischen Forderungen beim Umgang mit Ethylenoxid voll Rechnung tragen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das für die Oxethylierungsreaktion von Phenol verwendete Ethylenoxid in gasförmigem Zustand in einen Gas-Flüssig-Kontaktapparat bei Realisierung einer hohen Gasverteilung gleichzeitig mit dem flüssigen oder gelösten Phenol eingeleitet wird. Die Prozeßtemperatur liegt zwischen 80 und 150°C. Gegebenenfalls wird ein Katalysator, vorzugsweise Kaliumhydroxid, in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Ma.-%, bezogen auf Phenol, zugesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in bekannten Gas-Flüssig-Kontaktapparaten, zum Beispiel in einem Blasensäulenreaktor, einer Kaskade von Blasensäulenreaktoren oder einem Schlaufenreaktor, durchgeführt. Überraschenderweise wurde gefunden, daß beim Einleiten von Ethylenoxid über eine Füllkörperschüttung, bestehend aus Braunschweiger Wendeln, Bertsätteln o. ä. mit großen spezifischen Oberflächen von mehr als 1500 m²/m³, eine sehr gute Gasverteilung erreicht wird. Die gleichmäßige Gasverteilung sowie die Schaffung hoher Phasengrenzflächen im Eintrittsbereich des Reaktors bewirken eine entscheidende Verkürzung der Reaktionszeiten bei hohen Umsatzgraden. Die Schütthöhe der Füllkörper ist mit 5 bis 25%, vorzugsweise 10%, der Gesamthöhe des Reaktors zu bemessen, wobei das Verhältnis des Füllkörperdurchmessers zu dem des Reaktors zwischen 1:15 bis 1:75 liegen soll.

Vor jedem Einleiten von Ethylenoxid ist der Reaktionsapparat bzw. sind alle mit Ethylenoxid in Berührung kommenden Teile der Anlage mit Stickstoff zu inertisieren. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Synthese von Phenoxyethanol wird kontinuierlich unter stationären Bedingungen betrieben, wobei die gasförmige und die flüssige Phase in der Regel im Gleichstrom geführt werden. Das Verhältnis des Gas- und Flüssigkeitsstromes entspricht dem stöchiometrischen Verhältnis der Reaktanten, wobei zweckmäßigerweise ein bis zu 1,5facher Überschuß an Ethylenoxid verwendet wird. Der Druck des einzuleitenden Gases beträgt 0,13 bis 0,5 MPa. Er ist damit zur Überwindung der Flüssigkeitssäule ausreichend, und die Sicherheitsanforderungen beim Arbeiten mit Ethylenoxid werden eingehalten. Das nichtumgesetzte Gas wird im Kreislauf gefahren oder in einem zweiten nachgeschalteten Reaktor umgesetzt.

Der Flüssigkeitsstrom am Auslauf des Reaktors enthält neben Phenoxyethanol noch Phenol als Ausgangsstoff, den für die Reaktion gegebenenfalls eingesetzten Katalysator und das gegebenenfalls notwendige Lösungsmittel.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erreichbaren Raum-Zeit-Ausbeuten liegen mit 0,4 t Produkt je m³ und Stunde etwa doppelt so hoch wie bei den bekannten technischen Lösungen für kleintonnagige Produkte.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

Ein Blasensäulenreaktor, der zu einem Achtel eine Füllkörperschüttung, bestehend aus Braunschweiger Wendeln, Bertsätteln o. ä. mit einem Durchmesser von 0,005 m enthält, wird mit Phenoxyethanol, das 2 Ma.-% 50%ige Kalilauge enthält, gefüllt. Die Reaktionsflüssigkeit wird auf 80°C erhitzt, und während des Aufheizens wird ständig mit Stickstoff bei einem Durchsatz von 6 m³h⁻¹ gespült.

Anschließend wird Ethylenoxid in gasförmigem Zustand mit einem Durchsatz von 5,40 m³h⁻¹ i. N. am unteren Ende über die Füllkörperschüttung mit einem Eintrittsdruck von 125 kPa in den Blasensäulenreaktor eingeleitet. Gleichzeitig wird aufgeschmolzenes Phenol, das 2 Ma.-% 50%ige Kalilauge als Katalysator enthält, mit 0,0189 m³h⁻¹ ebenfalls von unten dem Reaktor zugeführt. Das eingesetzte Ethylenoxid entspricht der 1,16fachen Menge des stöchiometrischen Bedarfes.

Nach Erreichen des stationären Betriebspunktes wird ein Produktstrom von 28,6 kg h⁻¹ Phenoxyethanol abgezogen. Der Umsatz des Phenols beträgt etwa 99%. Nichtverbrauchtetes Ethylenoxid wird im Kreislauf gefahren. Die Raum-Zeit-Ausbeute liegt bei 450 kg m⁻³h⁻¹.

Beispiel 2:

Die Herstellung von Phenoxyethanol wird in einer Kaskade von zwei Blasensäulenreaktoren durchgeführt. Jeder der beiden Reaktoren enthält zu einem Zehntel eine Füllkörperschüttung, bestehend aus Braunschweiger Wendeln, Berlsätteln o. ä. mit einem Durchmesser von 0,005 m. Der erste Reaktor wird mit Phenoxyethanol, das 2 Ma.-% 50%ige Kalilauge enthält, gefüllt. Der zweite Reaktor wird mit vorher aufgeschmolzenem Phenol, dem ebenfalls 2 Ma.-% 50%ige Kalilauge zugesetzt sind, befüllt. Anschließend werden die Reaktionsflüssigkeiten im ersten Reaktor auf 80°C und im zweiten Blasensäulenreaktor auf 110°C aufgeheizt, wobei ständig Stickstoff mit einem Durchsatz von $4,0\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$ durch den ersten und zweiten Reaktor geleitet wird. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird Ethylenoxid in gasförmigem Zustand mit $3,5\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$ i. N. und einem Anfangsdruck von 145 kPa am unteren Ende über die Füllkörperschüttung in den ersten Reaktor bzw. mit $2,8\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$ i. N. und einem Anfangsdruck von 125 kPa in den zweiten Reaktor geleitet.

Das über der Flüssigkeitssäule des ersten Reaktors austretende Restgas wird anschließend in den zweiten Blasensäulenreaktor geleitet. Gleichzeitig wird vorher aufgeschmolzenes Phenol, das 2 Ma.-% 50%ige Kalilauge als Katalysator enthält, mit $0,0212\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$ von unten dem zweiten Reaktor zugeführt. Das Molverhältnis Ethylenoxid zu Phenol entspricht der 1,2fachen Menge des stöchiometrischen Bedarfes.

Der Produktstrom des zweiten Reaktors wird im Gleichstrom mit dem Ethylenoxidgas in den ersten Blasensäulenreaktor eingespeist. Nach Erreichen des stationären Betriebspunktes wird aus dem ersten Reaktor ein Produktstrom von $31,8\text{ kg h}^{-1}$ Phenoxyethanol abgezogen. Der Phenolumsatz beträgt etwa 99%. Im zweiten Reaktor sind bereits etwa 53,5% umgesetzt worden, wobei das Ethylenoxid dabei vollständig verbraucht bzw. in der Flüssigphase akkumuliert wird. Die Raum-Zeit-Ausbeute liegt bei $450\text{ kg m}^{-3}\text{ h}^{-1}$, bezogen auf die Kaskade.