



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **227 135 A1**

4(51) C 07 D 301/28

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 266 602 4

(22) 24.08.84

(44) 11.09.85

(71) VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD

(72) Mühlenbruch, Maryke, Dr. Dipl.-Ing.; Mennig, Johannes, Dipl.-Chem.; Bülow, Hans-Joachim; Kolbe, Johannes, DD

(54) Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Olefinoxiden

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Olefinoxiden durch Verseifung von Chlorhydrinen bei Verwendung von Kalkmilch, die Ferrosilicium enthalten kann. Die Probleme, die bei Verwendung von Kalkmilch durch Inkrustierungen und Verstopfungen auftreten und eine kontinuierliche Prozeßführung verhindern, werden vermieden, indem die Umsetzung in Reaktoren mit oder ohne Verstärkungssäule mit bis zu 5 Schlitzböden im unteren Teil, die über eine Tauchung geflutet sind, erfolgt, wobei im Gegenstrom geführter Dampf für die Turbulenz sorgt. Durch die Verwendung des der Erfindung zugrundeliegenden Verfahrens wird eine Verbesserung der Ausbeute durch Senkung der Verluste und Minimierung der Nebenproduktbildung bei gleichem Energieeinsatz erzielt.

Titel der Erfindung

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Olefinoxiden

Anwendungsgebiet der Erfindung

Kontinuierliche Herstellung von Olefinoxiden aus Chlorhydrinen durch alkalische Verseifung

Charakteristik der bekannten technischen Lösung

Es ist bekannt, daß man Olefinoxide, wie z. B. Ethenoxid oder Propenoxid, durch Dehydrochlorierung mit im Überschuß zugesetzter Kalkmilch, Natron- oder Kalilauge aus den entsprechenden Olefinchlorhydrinen gewinnen kann. Die Reaktion wird meist unter Atmosphärendruck und bei Temperaturen von 95 - 100 °C, also über dem Siedepunkt des wäßrigen Aceotrops des gebildeten Oxids, ausgeführt. Unter diesen Reaktionsbedingungen kann das Oxid aber auch mit Wasser zum entsprechenden Glykol weiterreagieren, wodurch erhebliche Verluste entstehen können. Um Ausbeuteverluste durch Bildung von Neben- und Folgeprodukten zu vermeiden, ist nach dem Stand der Technik eine exakte pH-Führung und das schnelle Entfernen des gebildeten Oxids aus dem Reaktionsgemisch erforderlich.

Im kontinuierlichen Betrieb bringt das Arbeiten mit einer Feststoffsuspension, die außerdem noch größere Beimengungen an Ferrosilicium enthalten kann, hinsichtlich der Dosierung, der Regelung des Flüssigkeitsstandes und der Reinhaltung der Appara-

turen Schwierigkeiten mit sich.

Die verschiedensten Ausführungsformen von Apparaturen für die Verseifung von Chlorhydrinen, wie z. B. Ethylenchlorhydrin oder Propylenchlorhydrin, sind im FIAT Report beschrieben (R.M. Goepp u. a. The Manufacture of Ethylene Oxide via Chlorhydrination of Ethylene, Fiat Final Report, No. 874, June 5, 1947). In der Regel wird die wäßrige Chlorhydrinlösung mit Kalkmilch vermischt und durch einen liegenden Reaktor geschickt, der zur Vermeidung von Rückvermischung mit Schikanen ausgerüstet ist. Zur schnellen Abtreibung des gebildeten Oxids wird Dampf durch die Flüssigkeit im Reaktor geblasen. Anschließend wird ein großer Teil des Dampfes in einem Dephlegmator kondensiert und zurück in das Reaktionsgemisch geleitet.

In der JA-PS 13819 wird ein anderer Reaktortyp beschrieben, bei dem mittels eines Siebes eine bessere Verteilung des einzublasenden Dampfes erreicht wird.

Gemäß der BRD-AS 10 82 234 ist der Verseifer ein mit einem Deckel versehener Behälter, durch den die Reaktionsteilnehmer auf spiralförmiger horizontaler Bahn mit oder ohne Innenrührer geführt werden. In der DDR-PS 105605 wird für die Verseifung die Verwendung eines Schlaufenreaktors oder eines Rührkessels mit Mehrstufen-Impuls-Gegenstromrührern beschrieben.

Die in der Literatur vielfältig vorgeschlagenen mit Dampf im Gegenstrom betriebenen Reaktionskolonnen mit unterschiedlichen Einbauten, wie z. B. Ventilböden (BRD-PS 16 43 847), rotierende Glockenböden (BRD-AS 11 72 249) und Füllkörper (BRD-AS 20 56 198), sind bei Verwendung ferrosiliciumhaltiger Kalkmilch ungeeignet, da Ferrosilicium u. a. zur Bildung fest anhaftender Haufwerke neigt, die die Einbauten schnell verstopfen und damit eine kontinuierliche Prozeßführung verhindern.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Verbesserung der Ausbeute durch Senkung der Verluste im Abwasser und Minimierung der Nebenproduktbildung.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung

Die Verseifung von Chlorhydrinen ist bei Verwendung von Kalkmilch, die Ferrosilicium enthalten kann, aus den oben geschilderten Gründen immer noch mit Problemen verbunden und bisher nicht zufriedenstellend gelöst worden. Aufgabe der Erfindung ist daher die Schaffung einer einfachen, zuverlässigen und effektiven Verfahrensstufe zur kontinuierlichen Herstellung von Olefinoxiden aus Chlorhydrinen durch Umsetzen einer wäßrigen Lösung des Chlorhydrins mit Kalkmilch oder einer wäßrigen alkalischen Lösung und Austreiben des gebildeten Olefinoxids aus dem Reaktionsgemisch mittels Dampf.

Merkmale der Erfindung

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem man einen Vertikalverseifer mit Schlitzböden einsetzt, die geflutet sind. Die Umsetzung erfolgt in Reaktoren mit oder ohne Verstärkungssäule mit bis zu 5 Schlitzböden im unteren Teil, vorzugsweise 3 bis 5, die über eine Tauchung geflutet sind, wobei im Gegenstrom geführter Dampf für die Turbulenz sorgt. Chlorhydrinlösung und Kalkmilch, die unmittelbar vor Eintritt in den Reaktor vermischt werden, werden auf den obersten der getauchten Böden zugeführt.

Wie wir gefunden haben, bilden sich zwischen den Böden Flüssigkeitsströmungen aus, die die Rückvermischung stark herabsetzen und damit zu einer Verringerung der Nebenproduktbildung und der Verluste im Abwasser führen.

Die verwendeten Schlitzböden haben eine freie Fläche von 6 bis 18 %, vorzugsweise 8 bis 15 %, und einen Bodenabstand von 200 bis 500 mm, vorzugsweise 250 bis 400 mm. Die Böden besitzen keinen Ablaufschacht und arbeiten im Gegenstrom. Sie können so ausgelegt sein, daß eine konstante Dampfgeschwindigkeit in den Schlitzten über die getauchte Höhe erzielt wird.

Die mittlere Verweilzeit der flüssigen Phase im Reaktor beträgt 5 bis 10 min, vorzugsweise 6 bis 8 min. Es können Lösungen eingesetzt werden, die 4 bis 50 Ma.-% Chlorhydrin oder auch weiter aufkonzentriert, enthalten. Obwohl das Verfahren der eingangs genannten Art für die Verwendung ferrosiliciumhaltiger Kalkmilch entwickelt wurde, können auch Kali- oder Natronlauge eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

54 m³/h einer 4,5 %igen wäßrigen Propylenchlorhydrinlösung, die außerdem noch 0,3 % Dichlorpropan und andere chlorierte Kohlenwasserstoffe und 1,8 % Chlorwasserstoff enthält, wird mit 14 m³/h Kalkmilch mit einem CaO-Gehalt von 180 g/l vermischt dem Reaktor mit einer Temperatur von ca. 78 °C zugeführt.

Am Boden des mit vertikalen Schikanen versehenen Reaktors werden im Gegenstrom über einen geeigneten Verteiler 8,4 t/h Niederdruckdampf eingeblasen, mit dessen Hilfe die Reaktortemperatur bei ca. 102 °C gehalten und das entstehende Rohoxid über Kopf bei einer Übergangstemperatur von ca. 91 °C abgetrieben wird. Unterhalb der Dampfeinleitung erfolgt die Abführung von 72 m³/h Abwasser, das das gebildete Calciumchlorid und geringe Mengen der Reaktionsprodukte Propylenglykol und Propenoxid enthält.

Beispiel 2

Dem Reaktor werden die Mengenströme wie in Beispiel 1 zugeführt. Anstelle des mit Schikanen versehenen Reaktors wird ein Reaktor, der erfindungsgemäß mit Schlitzböden, die über eine Tauchung geflutet sind, ausgerüstet ist, verwendet. Dadurch ist eine Ausbeutesteigerung um 2,8 % bei gleichem Energieeinsatz möglich.

Beispiel 3

Dem Reaktor werden die Mengenströme wie im Beispiel 1 zugeführt. Der untere Teil des Reaktors ist, wie im Beispiel 2, mit Schlitzböden ausgerüstet. Zur Vermeidung des Übergehens von nicht umgesetztem Chlorhydrin besitzt der Reaktor eine Verstärkungssäule mit beliebigen Stoffaustauscheinrichtungen so angeordnet, daß die Übergangstemperatur des Dampfes vor Eintritt in den Dephlegmator bzw. Kondensator ca. 91 °C beträgt. Im Vergleich zu Beispiel 2 ist eine Ausbeutesteigerung um 3,5 % möglich.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Olefinoxiden aus Chlorhydrinen durch Umsetzen einer wäßrigen Lösung des Chlorhydrins mit Kalkmilch oder einer anderen wäßrigen alkalischen Lösung und Austreiben des gebildeten Olefinoxides aus dem Reaktionsgemisch mittels Dampf, gekennzeichnet dadurch, daß die wäßrige Chlorhydrinlösung nach der Vermischung mit der Kalkmilch oder der wäßrigen alkalischen Lösung in einem Reaktor über bis zu 5 Schlitzböden ohne Ablaufschacht geleitet, die geflutet sind, mit Dampf im Gegenstrom gestrippt, den Stripppampf mit einer Übergangstemperatur von 85 bis 95°C in den Dephlegmator geführt und aus der den Dephlegmator verlassenden Dampfphase das Olefinoxid isoliert wird, wobei die Kalkmilch oder die wäßrige alkalische Lösung in solcher Menge der Chlorhydrinlösung zugesetzt wird, daß der pH-Wert des ablaufenden Flüssigkeitsgemisches nach der Strippung 8 bis 13 beträgt.