



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **245 432 A1**

4(51) **C 07 D 301/06**

C 07 D 303/06

C 07 C 45/36

C 07 C 47/54

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 286 726 6

(22) 03.02.86

(44) 06.05.87

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD

(72) Dahlmann, Jürgen, Prof. Dr. sc. nat., DD; Höft, Eugen, Dr. rer. nat., DD; Rüffer, Ljudmila, SU

(54) **Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Styrenoxid und Benzaldehyd**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Styrenoxid und Benzaldehyd durch direkte Oxydation von Styren mit molekularem Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen, gegebenenfalls in Anwesenheit von Katalysatoren, wobei erfindungsgemäß die Reaktion in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt wird, welches einen deutlich höheren Siedepunkt hat als die Zielprodukte. Es werden hohe Ausbeuten erreicht. Die erhaltenen Werkstoffe werden als wichtiges Zwischenprodukt für organische Synthesen oder direkt in der Riechstoff- und Kosmetikindustrie eingesetzt.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Styrenoxid und Benzaldehyd durch Direktoxydation von Styren mit molekularem Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen, gegebenenfalls in Anwesenheit von Katalysatoren, **gekennzeichnet dadurch**, daß man die Oxydationsreaktion in Lösungsmitteln durchführt, die unter den Reaktionsbedingungen inert sind und mindestens 10°C höher siedend als Styrenoxid.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel Acetophenon bzw. Dimethylphthalat verwendet werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß 1,5 bis 4 m Styrenlösungen zur Oxydation eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß aus dem Reaktionsgemisch die Wertprodukte destillativ abgetrennt und isoliert werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Styrenoxid und Benzaldehyd durch direkte Oxydation von Styren in flüssiger Phase mit Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltigen Gasen.

Styrenoxid ist ein wichtiges Zwischenprodukt der organischen Chemie, aus dem u. a. 2-Phenylethylalkohol und Phenylacetaldehyd hergestellt werden. Ersterer ist Hauptbestandteil des Rosenöls und damit ein Grundstoff für die Riechstoffindustrie, letzterer wird ebenfalls in der Kosmetikindustrie und als Zwischenprodukt für die Herstellung von Phenyllessigsäure benötigt.

Benzaldehyd wird als Geschmacks- bzw. Riechstoffkomponente Nahrungs- und Genußmitteln direkt zugesetzt. Außerdem ist er ein wichtiges Zwischenprodukt für die Herstellung von Farb- und Riechstoffen, Pharmazeutika, Pflanzenschutzmitteln u. a.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für die Herstellung von Styrenoxid sind verschiedene Verfahren bekannt. Der größte Teil des z. Z. produzierten Styrenoxids wird nach dem Chlorhydrinverfahren hergestellt, das unter dem Aspekt der Materialökonomie und des Umweltschutzes (Abwasserbelastung) große Nachteile hat. Außerdem enthält das auf diesem Wege erhaltene Styrenoxid trotz Reinigung geringe Mengen an chlorhaltigen organischen Nebenprodukten, was seine Verwendung in der Riechstoffindustrie beeinträchtigt.

Die Herstellung von Styrenoxid durch Epoxydation von Styren mit Persäuren bzw. mit organischen Hydroperoxiden in Gegenwart von Mo-haltigen Verbindungen ist immer mit der Herstellung und Handhabung von organischen Peroxyverbindungen verbunden. Außerdem können sowohl bei der Epoxydierung als auch bei der Aufarbeitung mit den als Nebenprodukten entstehenden Carbonsäuren bzw. Alkoholen Ringöffnungsreaktion am Styrenoxid eintreten, die seine Ausbeute vermindern.

Die Flüssigphasenoxydation von Styren mit Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltigen Gasen hat im Vergleich zu den oben erwähnten Verfahren den Vorteil, daß sie als Direktoxydation in einer Stufe abläuft, von leicht zugänglichen Ausgangsprodukten ausgeht und daß die infolge Spaltung der C-C-Doppelbindung entstehenden Carbonylverbindung (Benzaldehyd und Formaldehyd) auch wertvolle Zwischenprodukte darstellen.

Bekannt ist, daß bei der Flüssigphasenoxydation von Styren mit Sauerstoff um 50°C zwischen beiden Reaktanten hauptsächlich Mischpolymerisation stattfindet, daneben eine oxydative Spaltung der olefinischen Doppelbindung und nur in geringem Ausmaß Epoxidbildung erfolgt (J. Am. Chem. Soc. **78**, 1 107 [1956] und **80**, 2 465 [1958]). Bei Temperaturen oberhalb 100°C spielt die Mischpolymerisation keine Rolle mehr; es bilden sich bei der Direktoxydation von verdünnten Styrenlösungen in Chlorbenzen bzw. Tetrachlorethan als Hauptprodukte Styrenoxid und Benzaldehyd (Neftechimija **13**, 669 [1973]; SU-UR 475 360). W. Pritzkow et al. (Militzer Berichte **1980**, 7) konnten diese Befunde im wesentlichen bestätigen, fanden aber unter günstigsten Oxydationsbedingungen im Oxydat im Gegensatz zu den angegebenen hohen Ausbeuten nur 30 bis 40 Mol.-% Styrenoxid und 25 bis 60 Mol.-% Benzaldehyd neben polymeren bzw. oligomeren Produkten. Außerdem konnten bei dem Versuch, aus dem Oxydat durch destillative Trennung die Wertprodukte zu isolieren, nur 40 Mol.-% des Benzaldehyds und Styrenoxids erhalten werden.

Bei Einsatz von 1,2-Dichlorpropan als Lösungsmittel sind gemäß PL-PS 104 522 und Przem. Chem. **58**, 40 (1979) bei der Luftoxydation von Styren bei 110 bis 120°C bei Styrenumsätzen von 51 bis 69 Mol.-% nach 2 Stunden Gesamtselektivitäten von Styrenoxid und Benzaldehyd von 59 bis 74 Mol.-% erreichbar. Obwohl eine Methode zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches vorgeschlagen wird, ist nicht angegeben, wieviel von den gebildeten Zielprodukten isoliert werden konnten.

Neben diesen bekannten technischen Lösungen hinsichtlich einer unkatalysierten Styrenoxydation gibt es auch Hinweise auf eine positive Beeinflussung dieser Reaktion durch Katalysatoren. Diese Tatsache ist durchaus umstritten, wie aus einer neueren Publikation (Autorenkollektiv, Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1981, S. 145) hervorgeht. Wenn auch bei solchen Verfahren, z. B. bei der Verwendung von Titanborid und Styrenpolymerisationsprodukten, gaschromatographisch sehr hohen Selektivitäten für Styrenoxid ermittelt wurden (SU-UR 810 691), so werden doch keine Angaben gemacht über den nach Abdestillieren der leichter siedenden Lösungsmittel isolierten Anteil des Styrenoxids und Benzaldehyds.

Die Verwendung von Kobaltacetat als Katalysator für die Styrenoxydation bei 60 bis 65°C in Benzen (PL-PS 101 687) führt zwar zu Ausbeuten von 40% Styrenoxid und 50% Benzaldehyd, aber zugleich auch zu einer Verlängerung der Reaktionszeit auf 15 bis 16 Stunden.

Der Einsatz von löslichen Verbindungen eines Metalls der Gruppe VI b oder VII b des Periodensystems der Elemente oder einer löslichen Verbindung des Eisens, Kobalts oder Nickels (DE-OS 225510) hat gegenüber der unkatalysierten Reaktion keine Vorteile.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Styrenoxid und Benzaldehyd durch Direktoxydation von Styren mit Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltigen Gasen unter Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen, bei denen hohe Ausbeuten an Wertprodukten erzielt werden, zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß das Ziel bezüglich einer gleichzeitigen Herstellung von Styrenoxid und Benzaldehyd durch Direktoxydation von Styren mit Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltigen Gasen, gegebenenfalls in Anwesenheit von Katalysatoren, mit hohen Ausbeuten erreicht wird, indem man erfindungsgemäß die Oxydationsreaktion im Hinblick auf die nachfolgende destillative Aufarbeitung in Lösungsmitteln durchführt, die neben ihrer Stabilität gegenüber molekularem Sauerstoff unter den Reaktionsbedingungen vor allem einen deutlich höheren Siedepunkt als die Wertprodukte besitzen. In derartigen Lösungsmitteln werden bereits ohne Einsatz von Katalysatoren hohe Selektivitäten an Styrenoxid und Benzaldehyd erzielt. Erfindungsgemäß werden das nicht umgesetzte Styren und die Wertprodukte aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert und so von der im Vergleich zu den Wertprodukten größeren Menge Lösungsmittel abgetrennt, so daß die bei den bekannten technischen Lösungen stattfindende Aufkonzentrierung an Wertprodukten in der Destillationsblase nicht stattfindet und die unter weiterer thermischer Belastung in zunehmendem Maße ablaufenden unerwünschten Polymerisations- und Folgereaktionen weitgehend unterbunden werden.

Als derartige Lösungsmittel sind organische Verbindungen geeignet, die stabil gegenüber Lufoxydation sind und mindestens 10°C höher siedend als Styrenoxid als höchstsiedendes Wertprodukte. Dazu zählen erfindungsgemäß Acetophenon, das auch in geringen Mengen ohnehin während der Styrenoxydation als Nebenprodukt gebildet wird, und Dimethylphthalat. Daß sich nicht jedes hochsiedende Lösungsmittel für diesen Zweck eignet, zeigen die Versuche in α -Bromnaphthalin, über die von Pritzkow et al. (Miltitzer Berichte 1980, 7) berichtet wurde.

Die Konzentration des Styrens im Lösungsmittel kann unterschiedlich sein, sie kann zwischen 1 und 5 mol/l betragen, wird bevorzugt zwischen 1,5 und 3,5 mol/l gehalten. Bei höheren Konzentrationen finden störende Polymerisationsvorgänge statt. Um eine Induktionsperiode zu Beginn der Oxydation zu vermeiden, werden der Lösung 0,1 bis 0,5 Vol.-% eines Initiators zugesetzt. Dafür eignen sich peroxidische Verbindungen wie Alkylhydroperoxide, Diacylperoxide und anoxydierte Kohlenwasserstofflösungen. Vorzugsweise wird t-Butylhydroperoxid verwendet.

Das Sauerstoffangebot kann zwischen 50 und 800 l/l · h variiert werden, vorzugsweise liegt es bei 100 bis 400 l/l · h. Bei Einsatz entsprechender Mengen Luft sinkt zwar die Reaktionsgeschwindigkeit, aber die Selektivität der Bildung der Wertprodukte bleibt erhalten. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 100 und 145°C, vorzugsweise zwischen 110 und 140°C.

Das Verhältnis von Styrenoxid zu Benzaldehyd kann durch die Art der Reaktionsführung, durch Zusätze und andere Faktoren variiert werden. In den erfindungsgemäß verwendeten Lösungsmitteln liegt dieser Wert in der Regel bei ≥ 1 , was im Hinblick auf die Veredlung des Ausgangssolefins durchaus anzustreben ist, da Werte weit unter 1 aus materialökonomischen Gründen wenig vorteilhaft erscheinen.

Ausführungsbeispiele

Beispiele 1 bis 6

In einem thermostatisierbaren Laborreaktor, der mit Intensivkühler, Rührer und Gaseinleitungsrohr versehen ist, werden 10 Teile einer 1,8 bzw. 3 m Lösung von Styren in Acetophenon bzw. Dimethylphthalat, der 0,4 Vol.-% t-Butylhydroperoxid zugesetzt wurden, bei 120°C mit Sauerstoff begast (100 bzw. 400 l O₂/l · h). Der Umsatz des Styrens (U_{St}) und die Selektivität der Bildung von Styrenoxid (S_{StO}) und Benzaldehyd (S_{BA}), jeweils bezogen auf U_{St}, wurde mit der Zeit verfolgt. Die nach 1/2 bzw. 1 Stunde erhaltenen Werte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 7

Ein Oxydat in Acetophenon, das 6,12 Gew.-% Styren, 6,9 Gew.-% Benzaldehyd und 8,38 Gew.-% Styrenoxid enthielt, wurde unter Verwendung einer Kolonne fraktioniert destilliert. Nach zweimaliger Destillation wurden 90% des nicht umgesetzten Styrens, 62 bis 70% des gebildeten Benzaldehyds und 70 bis 83% des gebildeten Styrenoxids isoliert.

Beispiel 8

Ein Oxydat in Dimethylphthalat, das 14,8 Gew.-% Styren, 4,3 Gew.-% Benzaldehyd und 6,6 Gew.-% Styrenoxid enthielt, wurde unter Verwendung einer Kolonne fraktioniert destilliert. Nach einmaliger Destillation wurden 65 bis 73% des nicht umgesetzten Styrens und 90 bis 95% des gebildeten Benzaldehyds und Styrenoxids isoliert.

Tab. 1: Styrenoxydation bei 120°C in verschiedenen Lösungsmitteln

Beispiel	Lösungs- mittel	Styrenkon- zentration mol/l	O ₂ -Menge l/l · h	Reaktionszeit 1/2 Stunde				Reaktionszeit 1 Stunde			
				U _{St} %	S _{BA} %	S _{StO} %	Σ S %	U _{St} %	S _{BA} %	S _{StO} %	Σ S %
1	Aceto- phenon	1,8	100	24,3	45,6	45,6	91,2	46,5	39,6	41,3	80,9
2	Aceto- phenon	1,8	400	42,2	53,9	26,3	80,2	72,0	44,8	31,8	76,6
3	Aceto- phenon	3,0	100	48,0	40,0	38,6	78,6	84,2	29,1	34,1	63,2
4	Dimethyl- phthalat	1,8	100	24,8	52,0	41,8	93,8	54,7	41,2	49,8	91,0
5	Dimethyl- phthalat	3,0	100	21,7	39,0	43,7	82,7	43,4	35,2	42,7	77,9
6	Dimethyl- phthalat	3,0	400	34,0	49,1	44,8	93,8	72,4	34,0	45,4	79,4