



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 13 116 T2 2006.06.14**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 299 368 B1

(51) Int Cl.⁸: **C07D 301/12 (2006.01)**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 13 116.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP01/07272**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 953 176.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/000636**

(86) PCT-Anmeldetag: **26.06.2001**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **03.01.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.04.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **31.08.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.06.2006**

(30) Unionspriorität:

0008356 28.06.2000 FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(73) Patentinhaber:

Solvay S.A., Brüssel/Bruxelles, BE

(72) Erfinder:

BALTHASART, Dominique, B-1120 Bruxelles, BE; STREBELLE, Michel, B-1150 Bruxelles, BE; CATINAT, Jean-Pierre, B-7131 Waudrez, BE

(74) Vertreter:

Lederer & Keller, 80538 München

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON OXIRANEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid durch Umsetzung von Propylen mit einer Peroxidverbindung in einem flüssigen, einen festen Katalysator enthaltenden Milieu. Die Erfindung betrifft insbesondere die Herstellung von Propylenoxid durch Epoxidation von Propylen mit Hilfe von Wasserstoffperoxid.

[0002] Es ist bekannt, Propylenoxid durch Reaktion zwischen Propylen und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Titansilicalit als Katalysator herzustellen. Beispielsweise wird in der europäischen Patentanmeldung EP 0 659 473 ein solches Verfahren in einem ein Katalysatorfestbett enthaltenden Reaktor ausgeführt.

[0003] Weiterhin ist bekannt, daß die Aktivität von Katalysatoren vom Titansilicalittyp in dieser Herstellungsmethode im Laufe der Zeit abfällt. Regelmäßig muß daher der Katalysator aus dem Reaktionsmilieu abgetrennt werden, um ihn regenerieren oder aus tauschen zu können.

[0004] In dem in der Patentanmeldung EP 0 659 473 beschriebenen Verfahren kann der in Form eines Festbettes vorliegende Katalysator nur unter Schwierigkeiten aus dem Reaktor entnommen werden, um ihn zu regenerieren oder auszutauschen.

[0005] In der internationalen Anmeldung WO 98/28072, die die Regenerierung von Katalysatoren zur Epoxidation von Olefinen betrifft, werden nichtzeolithische Katalysatoren verwendet.

[0006] Die Patentanmeldung EP 930 308 betrifft ein Verfahren zur Epoxidation von Olefinen mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Titansilicalitkatalysators, der einer Behandlung unterzogen worden ist. Das Olefin kann Propylen sein. Die Epoxidation kann in Gegenwart eines Lösungsmittels vorgenommen werden. Es kann ein Fließbettreaktor angewendet werden. In den Beispielen wird die Epoxidation in einem Rührreaktor vorgenommen, in dem der Katalysator in Suspension vorliegt.

[0007] Die Patentanmeldung EP 919 551 betrifft ein Produkt auf der Basis von Epichlorhydrin, das durch Umsetzung von Allylchlorid mit einer Peroxidverbindung in Gegenwart von Wasser, eines Katalysators und eines Verdünnungsmittels in einem Festbett-, Transportbett-, Rührbett- oder Fließbettreaktor erhalten worden ist.

[0008] Das Patent FR 1440125 betrifft die Epoxidation von Olefinen in flüssiger Phase mit oxygeniertem Wasser und in Gegenwart eines Kationenaustauschharzes vom Carbonsäuretyp als Katalysator. Die Epoxidation kann durch einfaches Führen der Reaktan-

ten über ein Bett des Carbonsäureharzes oder durch Ausbildung eines Fließbetts, das mitten im Reaktor eine Reaktionszone darstellt, vorgenommen werden.

[0009] Die internationale Anmeldung WO 99/28029 betrifft einen Epoxidationskatalysator auf der Basis eines Titanzeoliths in Form von extrudierten Granulaten, der in der Synthese von Oxiranen durch Reaktion zwischen einer Olefinverbindung und einer Peroxidverbindung verwendet werden kann.

[0010] Die vorliegende Erfindung zielt darauf ab, diesen Nachteil zu überwinden, indem ein neues Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid bereitgestellt wird, worin der Katalysator in einfacher Weise aus dem Reaktionsmilieu abgetrennt werden kann. Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens, das, bei Ausführung in technischem Maßstab, in einfacher Weise die Reaktionswärme abzuführen ermöglicht. Dies würde ein Arbeiten bei einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit gestatten, was zu einer hohen Produktivität führt.

[0011] Die Erfindung betrifft somit ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid in einem ein flüssiges Reaktionsmilieu enthaltenden Reaktor, wonach in dem flüssigen Reaktionsmilieu Propylen mit einer Peroxidverbindung in Gegenwart von Zeolith als fester Katalysator und in Gegenwart eines Lösungsmittels zur Reaktion gebracht wird; gemäß der Erfindung wird der feste Katalysator in Form von Teilchen mit einem scheinbaren spezifischen Gewicht, bestimmt durch freies Auslaufen in Luft, von 0,1 bis 2 g/cm³ verwendet, wenigstens ein Teil der Teilchen liegt im Reaktor im fluidisierten Zustand vor und das das Propylen, die Peroxidverbindung, das Lösungsmittel, das gebildete Propylenoxid und gegebenenfalls Nebenprodukte enthaltende flüssige Reaktionsmilieu bewegt sich im Reaktor von unten nach oben, um einen aufsteigenden Strom mit einer solchen Steiggeschwindigkeit auszubilden, daß die Katalysatorteilchen fluidisiert werden, wobei die Steiggeschwindigkeit des Reaktionsmilieus 0,01 bis 10 m/min beträgt.

[0012] Ein wesentliches Merkmal des Verfahrens gemäß der Erfindung liegt darin, den Katalysator in der Form von Teilchen im fluidisierten Zustand einzusetzen. Die Tatsache, daß ein Fließbett aus den Teilchen in einer Epoxidationsreaktion in flüssigem Milieu von Propylen mit einer Peroxidverbindung in Gegenwart eines Lösungsmittels angewendet werden könnte, ist überraschend. Tatsächlich ist es keinesfalls gesichert, daß die Teilchen des Epoxidationskatalysators die Fluidisierung tragen, weil diese Teilchen von Natur aus zerbrechlich sind und unter dem Einfluß der Fluidisierung zerbrechen oder kaputtgehen könnten. Die Anmelderin hat nunmehr überraschenderweise festgestellt, daß diese Teilchen ohne substantiellen Verlust an katalytischer Aktivität bei

der Fluidisierung beständig bleiben, indem sie einen geringen Abrieb und einen geringen Bruch der Körner aufweisen. Die Tatsache, daß diese Teilchen in fluidisiertem Zustand eingesetzt werden können, bringt, gegenüber dem Festbett, den Vorteil mit sich, daß der Katalysator leichter aus dem Reaktor entnommen werden kann, um ihn zu regenerieren oder auszutauschen. Darüber hinaus stellt ein Fließbettbetrieb einen guten Wärmeaustausch und damit eine bessere Regelung der Reaktionstemperatur sicher und bewirkt eine homogene Verteilung des Katalysators im flüssigen Reaktionsmilieu.

[0013] Die Grundprinzipien der Funktionsweise eines Fließbettbetriebes werden in "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 6. Aufl., 1984, Seiten 4–25, 4–26, 20–3 und von 20–58 bis 20–75 beschrieben.

[0014] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Ausdruck "fluidisierter Zustand", daß die Katalysatorteilchen sich in kontinuierlicher Bewegung befinden, was in einem Festbett nicht der Fall ist, worin der Katalysator während der gesamten Reaktionsdauer unbeweglich verbleibt. Die Teilchenbewegung ist jedoch beschränkt, weil die Teilchen in einer Zone des Reaktors verbleiben, die als Fließbett bezeichnet wird, die zwischen einer Fluidverteilungszone und einer Abscheidezone der festen Teilchen angeordnet ist. Im Prinzip verlassen somit die Teilchen während der Reaktion nicht die Fließbettzone, was nicht der Fall ist in einem transportierten Bett, wo die Teilchen in alle Abschnitte des Reaktors mitgeführt werden.

[0015] Die Fluidverteilungszone enthält einen Verteiler, dem die Funktion zukommt, bevorzugte Strömungen des Fluids zu vermeiden und somit einen homogenen Fluidstrom sicherzustellen. Im allgemeinen besteht der Verteiler aus einer Verteilungsplatte oder einem Gitter. Die Zone zur Abscheidung der festen Teilchen hat die Funktion, die Bewegung der festen Katalysatorteilchen anzuhalten.

[0016] Der fluidisierte Zustand der Katalysatorteilchen wird durch ein Fluid sichergestellt, das sich im Reaktor derart von unten nach oben bewegt, daß ein aufsteigender Strom mit einer solchen Steiggeschwindigkeit ausgebildet wird, daß die Katalysatorteilchen fluidisiert werden. Bevorzugt ist dieses Fluid eine Flüssigkeit. In vorteilhafter Weise wird es aus dem flüssigen Reaktionsmilieu gebildet, das das Propylen, die Peroxidverbindung, das Lösungsmittel, meistens Wasser, einen Teil des gebildeten Propylenoxids und gegebenenfalls während der Reaktion gebildete Nebenprodukte enthält.

[0017] Mehrere Faktoren tragen zum guten Funktionieren des Fließbettregimes bei. Insbesondere erwähnt werden kann die Wahl des Verteilers, die Steiggeschwindigkeit des Fluids, das spezifische Ge-

wicht der Katalysatorteilchen, der Durchmesser der Katalysatorteilchen, die Reaktordimensionen und die Höhe des Fließbettes. Alle diese Parameter hängen voneinander ab. In der Folge ist es daher zur Verwirklichung einer guten Funktionsweise des Fließbettes erforderlich, eine optimale Parameterkombination auszuwählen, die den Katalysator während der gesamten Umsetzungsdauer im fluidisierten Zustand halten läßt.

[0018] Im Verfahren gemäß der Erfindung kann jeder passende bekannte Verteilertyp eingesetzt werden.

[0019] Die Steiggeschwindigkeit des Fluids liegt über oder bei 0,01 m/min, insbesondere über oder bei 0,05 m/min. Diese Geschwindigkeit ist kleiner als oder gleich 10 m/min, insbesondere kleiner als oder gleich 5 m/min.

[0020] Die Katalysatorteilchen weisen ein scheinbares spezifisches Gewicht, bestimmt durch freies Auslaufen in Luft, von größer als oder gleich 0,1 g/cm³, insbesondere größer als oder gleich 0,5 g/cm³ auf. Das scheinbare spezifische Gewicht ist kleiner als oder gleich 2 g/cm³, im spezielleren kleiner als oder gleich 1 g/cm³.

[0021] Häufig haben die Katalysatorteilchen einen Durchmesser von größer als oder gleich 100 µm, insbesondere von größer als oder gleich 200 µm. Im allgemeinen liegt der mittlere Durchmesser unter oder bei 5.000 µm, insbesondere unter oder bei 2.000 µm.

[0022] In vorteilhafter Weise enthält der Katalysator einen geringen Anteil an Feinteilchen mit einem Durchmesser von unter 100 µm, weil diese Feinteile leicht aus dem Fließbett mitgeführt werden und dadurch einen Katalysatorverlust, eine Verschmutzung der Anlage oder das Auftreten von unkontrollierten Nebenreaktionen hervorrufen. Im allgemeinen liegt der Feinanteil unter oder bei 5 Gew.-% des Katalysators, insbesondere kleiner als oder gleich 2 Gew.-%, beispielsweise kleiner als oder gleich 0,1 Gew.-%.

[0023] Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatorteilchen enthalten im allgemeinen ein Bindemittel und ein aktives Element. Die Bindemittelmenge ist im allgemeinen größer oder gleich 1 Gew.-% des Katalysators, insbesondere größer als oder gleich 10%. Der Bindemittelgehalt beträgt meistens weniger als oder gleich 90 Gew.-% des Katalysators, insbesondere weniger als oder gleich 60 Gew.-%.

[0024] Das aktive Element ist ein Zeolith und in bevorzugter Weise ein Titanzeolith. Unter Titanzeolith soll ein Feststoff verstanden werden, der Siliciumoxid enthält, das eine mikroporöse kristalline Struktur vom Zeolithtyp aufweist und worin mehrere Siliciumatome

durch Titanatome ersetzt sind. Der Titanzeolith weist vorteilhaft eine kristalline Struktur vom Typ ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, MCM-41, ZSM-48 auf. Er kann auch eine kristalline Struktur vom beta-Zeolithtyp aufweisen, vorzugsweise frei von Aluminium. Die Zeolithe mit einer Infrarotabsorptionsbande bei ungefähr 950 bis 960 cm⁻¹ sind gut geeignet. Die Titanzeolithe vom Silicalittyp werden bevorzugt. Jene, die der Formel $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$ entsprechen, worin x von 0,0001 bis 0,5, vorzugsweise von 0,001 bis 0,05 beträgt, sind gut geeignet. Die unter der Bezeichnung TS-1 bekannten Materialien dieses Typs weisen eine mikroporöse kristalline Zeolithstruktur analog zu derjenigen des Zeoliths ZSM-5 auf.

[0025] Das Bindemittel umfaßt im allgemeinen eine oder mehrere Siliciumverbindungen.

[0026] Die Katalysatorteilchen können nach jedem bekannten Weg erhalten werden, beispielsweise durch Extrusion, wie in der Patentanmeldung WO 99/28029 der Anmelderin beschrieben wird, deren Inhalt durch Bezugnahme in die vorliegende Patentanmeldung eingeschlossen wird, oder durch ein Sprühverfahren, wie in der Patentanmeldung WO 99/24164 der Anmelderin beschrieben wird, deren Inhalt in gleicher Weise durch Bezugnahme in die vorliegende Patentanmeldung einbezogen wird.

[0027] In einer ersten Ausführungsform des Verfahrens gemäß der Erfindung besteht der Reaktor aus mehreren, parallel in einem Wärmetauscher angeordneten rohrförmigen Reaktoren, wobei jeder Reaktor ein Fließbett aus Katalysatorteilchen enthält. Im allgemeinen werden die Rohrreaktoren parallel aus einer einzigen Quelle mit dem flüssigen Reaktionsmilieu gespeist, das das Propylen, die Peroxidverbindung und das Lösungsmittel enthält. Diese einzige Quelle kann auch recycelte Spuren an gebildetem Propylenoxid und/oder Nebenprodukten enthalten. Der Wärmetauscher besteht in vorteilhafter Weise aus einem mit Kühlflüssigkeit gefüllten Mantel, in den die Rohrreaktoren eintauchen. Eine alternative Lösung besteht darin, in dem Mantel die Kühlflüssigkeit umlaufen zu lassen, die auf einem ausreichenden Druck gehalten werden kann, damit sie nicht den Zustand ändern kann (und sich einfach verflüchtigen kann) oder partiell verdampft sein kann.

[0028] Diese erste Ausführungsform erweist sich als besonders interessant, weil sie, verglichen mit einem Verfahren, das den Katalysator im Festbett anwendet, in einfacherer Weise gleichwertige Bedingungen (insbesondere hinsichtlich Beschickungsverlust) in jedem Rohrreaktor sicherstellen läßt. Darüber hinaus ermöglicht sie den Betrieb in Reaktionsrohren von verringriger Größe, selbst im technischen Maßstab. In kleineren Reaktoren ist es einfacher, eine homogene Verteilung des Katalysators zu erzielen, weil in einem großen Reaktor die Möglichkeit der Ausbil-

dung von bevorzugten Strömungen in bestimmten Teilen des Reaktors größer ist. Die Reaktoren mit verringriger Größe ermöglichen auch ein Arbeiten bei einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit, unter gleichzeitiger Vermeidung der Bildung von Nebenprodukten. In der Tat hat sich gezeigt, daß das gebildete Oxiran im Epoxidationsreaktionsmilieu Nebenreaktionen einer Hydrolyse und Alkoholyse (Methanolyse, wenn Methanol als Lösungsmittel verwendet wird) zur Ausbildung von Nebenprodukten unterliegen kann. In einem Reaktor von verminderter Größe wird im Vergleich mit einem großen Reaktor der Kontakt zwischen dem gebildeten Propylenoxid und dem Wasser oder dem Lösungsmittel minimiert.

[0029] In einer zweiten Ausführungsform des Verfahrens gemäß der Erfindung besteht der Reaktor aus einem einzigen Mantel, der das flüssige Reaktionsmilieu und den Katalysator im fluidisierten Zustand enthält, in den ein oder mehrere, Mann an Mann angeordnete Rohre eintauchen, die von einer Kühlflüssigkeit durchströmt werden. Eine alternative Lösung besteht darin, in diesen Rohren die Kühlflüssigkeit umlaufen zu lassen, die auf einem ausreichenden Druck gehalten werden kann, um den Zustand nicht zu ändern (und sich einfach zu verflüchtigen) oder die partiell verdampft sein kann.

[0030] Diese beiden Ausführungsformen ermöglichen in einfacher Weise die Abfuhr der im Zuge der Epoxidation gebildeten Reaktionswärme durch Erhitzen und/oder Verdampfen der Kühlflüssigkeit.

[0031] Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Lösungsmittel kann unter gesättigten, geraden oder verzweigten aliphatischen Alkoholen ausgewählt werden. Im allgemeinen enthält das alkoholische Lösungsmittel bis zu 10 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome. Als Beispiele können Methanol und Ethanol genannt werden. Das Methanol wird bevorzugt.

[0032] Das Epoxidationsreaktionsmilieu enthält meistens auch Wasser.

[0033] Die Menge des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Lösungsmittels beträgt im allgemeinen wenigstens 25 Gew.-% des flüssigen Reaktionsmilieus, insbesondere wenigstens 40 Gew.-%, beispielsweise wenigstens 50 Gew.-%. Im allgemeinen liegt diese Menge nicht über 99 Gew.-%, insbesondere nicht über 95 Gew.-%.

[0034] Das Molverhältnis zwischen den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Mengen an Propylen und an Peroxidverbindung beträgt im allgemeinen wenigstens 0,1, insbesondere wenigstens 0,2 und vorzugsweise wenigstens 0,5. Meistens beträgt dieses Molverhältnis höchstens 100, insbesondere höchstens 50 und bevorzugt höchstens 25.

[0035] Das Verfahren gemäß der Erfindung kann in einem einzigen Reaktor oder in mehreren, in Serie angeordneten Reaktoren ausgeführt werden. In einem Verfahren in mehreren Reaktoren kann es sich als vorteilhaft erweisen, die Peroxidverbindung ausschließlich in den ersten Reaktor einzuführen, wie in der gleichzeitig eingereichten Patentanmeldung der Anmelderin mit dem Titel "Procédé de fabrication d'oxiranne au moyen d'un composé peroxydé" beschrieben wird (deren Inhalt durch Bezugnahme hier aufgenommen wird). Darüber hinaus kann auf jeden Reaktor eine Destillationskolonne folgen, um das gebildete Propylenoxid aus dem flüssigen Reaktionsmilieu abzutrennen, bevor dieses in den nachfolgenden Reaktor eingeführt wird, wie in der gleichzeitig eingereichten Patentanmeldung der Anmelderin mit dem Titel "Procédé de fabrication d'oxiranne comprenant la séparation de l'oxiranne du milieu réactionnel" beschrieben wird (deren Inhalt durch Bezugnahme hier eingeschlossen wird).

[0036] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Peroxidverbindung im allgemeinen in einer Menge von wenigstens 0,005 Mol pro Stunde pro Gramm Katalysator eingesetzt, insbesondere von wenigstens 0,01 Mol je Stunde und je Gramm Katalysator. Üblicherweise liegt die Menge der Peroxidverbindung unter oder bei 25 Mol je Stunde und je Gramm Katalysator und insbesondere unter oder bei 10 Mol je Stunde und je Gramm Katalysator. Eine Bevorzugung zeigt sich für eine Menge an Peroxidverbindung von größer als oder gleich 0,03 Mol je Stunde und je Gramm Katalysator und von kleiner als oder gleich 2,5 Mol je Stunde und je Gramm Katalysator.

[0037] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Peroxidverbindung vorteilhaft in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt. Im allgemeinen enthält die wässrige Lösung wenigstens 2 Gew.-% Peroxidverbindung, insbesondere wenigstens 5 Gew.-%. Meistens enthält sie höchstens 90 Gew.-% an Peroxidverbindung, insbesondere 70 Gew.-%.

[0038] Die Temperatur der Umsetzung zwischen dem Propylen und der Peroxidverbindung kann von 10 bis 125°C variieren. In einer vorteilhaften Ausführungsform, wie sie in der Patentanmeldung EP 99/08703 der Anmelderin beschrieben wird, liegt sie über 35°C, um der fortschreitenden Desaktivierung des Katalysators entgegenzuwirken. Die Temperatur kann größer als oder gleich 40°C und vorzugsweise größer als oder gleich 45°C sein. Eine Temperatur von größer als oder gleich 50°C wird ganz besonders bevorzugt. Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise unter 100°C.

[0039] Im erfindungsgemäßen Verfahren kann die Umsetzung zwischen dem Propylen und der Peroxidverbindung bei Atmosphärendruck ablaufen. In gleicher Weise kann sie auch unter Druck ablaufen. Im

allgemeinen liegt dieser Druck nicht über 40 bar. In der Praxis ist ein Druck von 20 bar gut geeignet.

[0040] Die Peroxidverbindungen, die im Verfahren gemäß der Erfindung verwendet werden können, sind die Peroxidverbindungen, die eine oder mehrere Peroxidfunktionen (-OOH) enthalten, die aktiven Sauerstoff freisetzen können und eine Epoxidation bewirken können. Die anorganischen Peroxidverbindungen führen zu guten Ergebnissen. Das Wasserstoffperoxid und Peroxidverbindungen, die Wasserstoffperoxid unter den Bedingungen der Epoxidation ausbilden können, sind gut geeignet. Wasserstoffperoxid wird bevorzugt.

[0041] Wenn Wasserstoffperoxid verwendet wird, kann es sich als interessant erweisen, im erfindungsgemäßen Verfahren eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung im Rohzustand, d.h. nicht gereinigt, einzusetzen. Beispielsweise kann eine Lösung eingesetzt werden, die durch einfache Extraktion des bei der Epoxidation wenigstens eines Alkylanthrahydrochinons anfallenden Gemisches (als "AO-Autoxidationsverfahren" bezeichnetes Verfahren) mit im wesentlichen reinem Wasser erhalten wird, ohne anschließende Waschbehandlung und/oder Reinigungsbehandlung. Diese Wasserstoffperoxid-Rohlösungen enthalten im allgemeinen 0,001 bis 10 g/l organische Verunreinigungen, ausgedrückt in TOC (Total Organic Carbon). Üblicherweise enthalten sie Metallkationen (wie Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle, wie Natrium) und Anionen (wie Phosphate, Nitrate) in Mengen von 0,01 bis 10 g/l.

[0042] In einer anderen Verfahrensvariante kann eine Wasserstoffperoxidlösung eingesetzt werden, die durch Direktsynthese, ausgehend von Sauerstoff und Wasserstoff in Gegenwart von Methanol, produziert worden ist.

[0043] Im erfindungsgemäßen Verfahren kann auch ein Gas, das auf die Epoxidationsreaktion keinen negativen Einfluß ausübt, dem Reaktor zugespeist werden. In der Tat hat die Anmelderin in der Patentanmeldung WO 99/48883 (deren Inhalt durch Bezugnahme in die vorliegende Patentanmeldung einbezogen wird) gefunden, daß durch Einführen einer gasförmigen Verbindung in das Reaktionsmilieu mit einem zum Mitführen des produzierten Propylenoxids und zum Austreten aus dem Reaktor gleichzeitig mit der gasförmigen Verbindung ausreichenden Menge die Kontaktzeit zwischen dem produzierten Propylenoxid und dem Epoxidationreaktionsmilieu verringert wird. Auf diese Weise wird auch die Bildung von Nebenprodukten vermieden und die Epoxidationsselektivität erhöht. Eine weitere Variante besteht darin, das gebildete Propylenoxid durch Destillation in einer Destillationskolonne aus dem flüssigen Reaktionsmilieu abzutrennen.

[0044] Im erfindungsgemäßen Verfahren kann es sich als interessant erweisen, den pH-Wert der flüssigen Phase zu regeln. Beispielsweise kann es interessant sein, bei der Reaktion zwischen dem Propylen und der Peroxidverbindung den pH-Wert der flüssigen Phase auf einem Wert von 4,8 bis 6,5 zu halten, beispielsweise durch Zusetzen einer Base (Natriumhydroxid) zum Epoxidationsmilieu, wie in der Patentanmeldung WO 99/48882 der Anmelderin empfohlen wird (deren Inhalt durch Bezugnahme in die vorliegende Patentanmeldung einbezogen wird).

[0045] Die Reaktion zwischen dem Propylen und der Peroxidverbindung kann in Gegenwart eines Salzes wie Natriumchlorid vorgenommen werden, wie in der Patentanmeldung WO EP 99/08703 der Anmelderin beschrieben wird (deren Inhalt durch Bezugnahme in die vorliegende Patentanmeldung einbezogen wird).

[0046] Es kann vorteilhaft sein, das Propylen in den Reaktor, worin die Epoxidationsreaktion stattfindet, in einem verdünnten Zustand in einem oder in mehreren Alkanen einzuführen. Beispielsweise kann in den Epoxidationsreaktor ein Fluid eingebracht werden, das das Propylen und gleichfalls wenigstens 10% (insbesondere 20%, beispielsweise wenigstens 30%) Volumen eines oder mehrerer Alkane enthält. Beispielsweise kann das Propylen mit wenigstens 10 Vol.-% Propan vermischt werden, wenn das nicht umgewandelte recycelte Propylen in den Reaktor eingeführt wird. Es kann sich auch um eine unvollständig von Propan gereinigte Propylenquelle handeln.

Beispiel 1

[0047] Die in diesem Beispiel einer Epoxidation von Propylen (Pe) eingesetzte Anlage umfaßte einen Fließbettreaktor mit einem Flüssigkeitsrezirkulierungskreislauf. Dieser Reaktor bestand aus einem Glasrohr von 1,5 cm Durchmesser mit Doppelmantel. Zwei Gitter, die dem Festhalten des Katalysators dienten, waren im Oberteil und im Unterteil des Reaktors angeordnet.

[0048] Das zuvor mit Pe gesättigte Reaktionsgemisch, unter Druck und bestehend aus Methanol (MeOH) + H₂O + H₂O₂ + Pe + Propylenoxid (PO), wurde mit einem Durchsatz von 5 l/h dem Reaktor zugeführt, worin der Katalysator eingeschlossen war. Die resultierende flüssige Phase wurde in einen Abstrom (Überlauf) und in einen Rücklaufstrom aufgeteilt, dem die Einspeisungen an H₂O₂ und MeOH zugesetzt wurden und der zum Reaktor zurückgeführt wurde, nachdem er erneut mit Pe gesättigt worden war.

[0049] Der Katalysator lag in Form von 0,4 bis 0,6 mm großen Kugelchen aus Titansilicalit, dispergiert im Gewichtsverhältnis 1/3 in einer mikroporösen Sili-

ciumdioxidmatrix, vor. Die Kugelchen waren nach einem Sol-Gel-Verfahren in der Gasphase hergestellt worden.

[0050] Unter Berücksichtigung des Reaktordurchmessers entsprach der Durchsatz des Reaktionsgemisches durch den Reaktor, der mit 5 l/h fixiert worden war, einer Durchtrittsgeschwindigkeit durch das leere Rohr von 0,47 m/min, d.i. ein Wert über der Mindestgeschwindigkeit der Fluidisierung der Kugelchen, die in der Nähe von 0,1 m/min liegt. Diese Mindestgeschwindigkeit der Fluidisierung wurde aufgrund der Ausdehnung des Bettes beobachtet, die die Fluidisierung hervorrief. Die Höhe des Katalysatortriebes war dabei von der Ruheposition 5 cm auf 7 cm im Versuch angestiegen.

[0051] Nach 347 h bei 77°C unter einem Druck von 8 bar wurden 4,441 g Katalysator auf 4,500 g eingesetzten Katalysator zurückgewonnen, was einem mittleren Verlust von 0,17 mg/h oder 0,004%/h entsprach.

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid in einem ein flüssiges Reaktionsmilieu enthaltenden Reaktor, wonach in dem flüssigen Reaktionsmilieu Propylen mit einer Peroxidverbindung in Gegenwart von Zeolith als fester Katalysator und in Gegenwart eines Lösungsmittels zur Reaktion gebracht wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß der feste Katalysator in Form von Teilchen mit einem scheinbaren spezifischen Gewicht, bestimmt durch freies Auslaufen in Luft, von 0,1 bis 2 g/cm³ verwendet wird und daß wenigstens ein Teil der Teilchen im Reaktor in einem fluidisierten Zustand vorliegt, und daß das das Propylen, die Peroxidverbindung, das Lösungsmittel, das gebildete Propylenoxid und gegebenenfalls Nebenprodukte enthaltende flüssige Reaktionsmilieu sich im Reaktor von unten nach oben bewegt, um einen aufsteigenden Strom mit einer solchen Steiggeschwindigkeit auszubilden, daß die Katalysatorteilchen fluidisiert werden, wobei die Steiggeschwindigkeit des Reaktionsmilieus 0,01 bis 10 m/min beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator einen Anteil von Feinteilchen mit einem Durchmesser von kleiner als 100 µm enthält, der kleiner als oder gleich 5 Gew.-% des Katalysators ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorteilchen ein scheinbares spezifisches Gewicht von 0,5 bis 1 g/cm³ aufweisen.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorteilchen einen Durchmesser von 100 bis 5.000 µm aufweisen.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Steiggeschwindigkeit des flüssigen Reaktionsmilieus von 0,05 bis 5 m/min beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor aus mehreren, in einem Wärmetauscher parallel angeordneten rohrförmigen Reaktoren besteht, wo sie von einer einzigen Quelle mit dem das Olefin, die Peroxidverbindung und das Lösungsmittel enthaltenden flüssigen Reaktionsmilieu gespeist werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die einzige Quelle auch recycelierte Spuren an gebildetem Oxiran und/oder an Nebenprodukten enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionswärme durch Zirkulierenlassen eines die Rohrreaktoren umgebenden Kühlfluids abgeführt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor aus einem einzigen, das flüssige Reaktionsmilieu und den Katalysator im fluidisierten Zustand enthaltenden Behälter besteht, in den Seite an Seite mehrere Rohre eintau-chen, die von einem Kühlfluid durchströmt werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Peroxidverbindung Wasserstoffperoxid ist, der Katalysator Titansilicalit enthält und das Lösungsmittel Methanol ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsmili-
eu auch Wasser enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen