

(12) **Ausschließungspatent**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **238 786 A5**4(51) **C 07 C 29/10****AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 07 C / 274 445 7	(22)	26.03.85	(44)	03.09.86
(31)	594,268	(32)	28.03.84	(33)	US

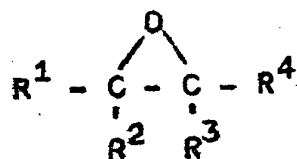
(71) siehe (73)
 (72) Best, Robert, D.; Collier, Joseph A.; Keen, Brian T.; Robson, John H., US
 (73) Union Carbide CORP. Danbury, Connect.06817, US

(54) Verfahren zur Herstellung von Alkylenglykol

(57) Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Verfahren zur Herstellung von Alkylenglykolen aus Alkylenoxiden und Wasser in einem heterogenen System. Erfindungsgemäß erfolgt die Hydrolyse von Alkylenoxid zur Bildung des entsprechenden Alkylenglykols in Anwesenheit eines selektivitätsfördernden Metalat-Anions, welches sich in Verbindung mit elektropositiven komplexbildenden Stellen auf einem festen Trägerstoff befindet. Ein selektivitätsförderndes Metalat-Anion ist als ein Anion gekennzeichnet, welches ein mehrwertiges Metall enthält, was seinerseits einen doppelt gebundenen Sauerstoffanteil aufweist. Liegt das Anion in freier ionischer Form vor, dann fördert es die Selektivität der Hydrolyse-Reaktion gegenüber dem Monoalkylenglykol. Durch diese Erfindung hat sich herausgestellt, daß die mit der freionischen Form eines selektivitätsfördernden Metalat-Anion verbundene Selektivitätsförderung selbst dann erzielt werden kann, wenn das Metalat während der Hydrolyse in Verbindung mit einem festen Trägerstoff vorliegt.

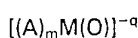
Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Alkylenglykol, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Alkylenoxid der Formel



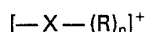
in welcher R¹, R², R³ und R⁴ — einander gleich oder ungleich — für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, monozyklisches und bicyklisches Aryl mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, monozyklisches oder bicyklisches Aralkyl mit 7 bis etwa 15 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis etwa 8 Kohlenstoffatomen und zwei der Radikale R¹, R², R³ und R⁴ verbindende zyklische Strukturen mit 3 bis etwa 8 Kohlenstoffatomen stehen, mit Wasser zur Reaktion gebracht wird, wobei dies in Anwesenheit selektivitätssteigernder Mengen eines selektivitätssteigernden Metallat-Anions eines mehrwertigen Metalles mit einem positiven Oxydationsstatus erfolgt, wobei die Verbesserung darin besteht, daß das Metallat-Anion mit elektropositiven komplexbildenden Stellen auf einem festen Trägerstoff assoziiert ist.

2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Metallat-Anion durch die Struktur



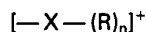
repräsentiert wird, in welcher M ein mehrwertiges Metall mit einem positiven funktionellen Oxydationszustand ist, q ist dienegative Ladung des Metallat-Anions, und A ist einer oder mehrere Substituenten zum Füllen der verbleibenden Valenzen (m) von M und wird unter doppelt gebundenem Sauerstoff und -O- ausgewählt, wobei mindestens ein A durch =O- repräsentiert ist.

3. Verfahren nach Punkt 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß es sich bei dem Alkylenoxid um Ethylenoxid handelt.
 4. Verfahren nach Punkt 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Metallat-Anion mindestens eine der Komponenten Molybdat, Wolframat, Metavanadat, Wasserstoff-Pyrovanadat und Pyrovanadat enthält.
 5. Verfahren nach Punkt 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Reaktion bei einer Temperatur von etwa 20...200°C durchgeführt wird.
 6. Verfahren nach Punkt 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß der feste Trägerstoff ein Anionen-Austauschharz umfaßt.
 7. Verfahren nach Punkt 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die elektropositiven komplexbildenden Stellen quaternäre Ammoniumgruppen umfassen.
 8. Verfahren nach Punkt 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß der feste Trägerstoff ein Anionen-Austauschharz mit elektropositiver komplexbildenden quaternären Ammonium-Stellen umfaßt.
 9. Verfahren nach Punkt 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Temperatur der Reaktion etwa 80...140°C beträgt und das Mol-Verhältnis von Wasser zu Alkylenoxid zwischen etwa 1:1 bis 40:1 liegt.
 10. Verfahren nach Punkt 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Mol-Verhältnis von Metallat-Anion zu Ethylenoxid etwa 0,01:1 bis 20:1 beträgt.
 11. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die elektropositiven komplexbildenden Stellen durch die Struktur



repräsentiert werden, in welcher X für Stickstoff, Phosphor, Schwefel oder Arsen in direkter oder indirekter Bindung an der Trägerstoff steht, R — jeweils einander gleich oder ungleich — ist Wasserstoff, monozyklisches Aralkyl oder Aryl von 6 bis 8 Kohlenstoffatomen, monozyklisches Aralkyl mit 7 bis 9 Kohlenstoffatomen oder Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen, und n bezeichnet, daß genügend R-Gruppen vorhanden sind, um die verbleibenden Valenzen von X zu befriedigen.

12. Verfahren nach Punkt 11, **gekennzeichnet dadurch**, daß jedes R Alkyl ist.
 13. Verfahren nach Punkt 11, **gekennzeichnet dadurch**, daß jedes R Methyl ist.
 14. Verfahren nach Punkt 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß XX dem festen Trägerstoff durch einen Alkyl-, Silyl- oder Siloxy-Gruppe angelagert ist.
 15. Verfahren nach Punkt 11, **gekennzeichnet dadurch**, daß die elektropositiven komplexbildenden Stellen protonisiertes tertiäres Amin enthalten.
 16. Verfahren nach Punkt 11, **gekennzeichnet dadurch**, daß die elektropositiven komplexbildenden Stellen quaternäres Phosphonium enthalten.
 17. Verfahren zur Herstellung von Alkylenglykol, **gekennzeichnet dadurch**, daß es in der Reaktion von Alkylenoxid mit Wasser bei einer Temperatur zwischen etwa 20°C und 200°C in Anwesenheit einer selektivitätssteigernden Menge von mindestens einer der Komponenten Molybdat, Wolframat, Metavanadat, Wasserstoff-Pyrovanadat und Pyrovanadat besteht, wobei letztere sich in Assoziation mit elektropositiven komplexbildenden Stellen auf einem festen Trägerstoff befinden.
 18. Verfahren nach Punkt 17, **gekennzeichnet dadurch**, daß die elektropositiven komplexbildenden Stellen durch die Struktur



repräsentiert werden, in welcher X für Stickstoff, Phosphor, Schwefel oder Arsen in direkter oder indirekter Bindung an den Trägerstoff steht, R — jeweils einander gleich oder ungleich — ist Wasserstoff, monozyklisches Aryl oder Aralkyl mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen, monozyklisches Aralkyl mit 7 bis 9 Kohlenstoffatomen oder Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen, und n bezeichnet, daß genügend R-Gruppen vorhanden sind, um die verbleibenden Valenzen von X zu befriedigen.

19. Verfahren nach Punkt 18, **gekennzeichnet dadurch**, daß X für Stickstoff oder Phosphor steht.
20. Verfahren nach Punkt 19, **gekennzeichnet dadurch**, daß jedes R Alkyl ist.
21. Verfahren nach Punkt 20, **gekennzeichnet dadurch**, daß jedes R Methyl ist.
22. Verfahren nach Punkt 18, **gekennzeichnet dadurch**, daß die elektropositiven komplexbildenden Stellen quaternäre Ammonium-Gruppen umfassen.
23. Verfahren nach Punkt 18, **gekennzeichnet dadurch**, daß die elektropositiven komplexbildenden Stellen protonisierte tertiäre Amin-Gruppen umfassen.
24. Verfahren nach Punkt 18, **gekennzeichnet dadurch**, daß X dem festen Trägerstoff über eine Alkyl-, Aryl-, Silyl- oder Siloxy-Gruppe angelagert ist.
25. Verfahren nach Punkt 18, **gekennzeichnet dadurch**, daß der feste Trägerstoff ein Anionen-Austauschharz ist und der Prozeß bei einer Temperatur von etwa 80... 140°C durchgeführt wird.
26. Verfahren nach Punkt 25, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Mol-Verhältnis von Metallat-Anion zu Alkylloxid etwa 0,01:1 bis 20:1 beträgt.
27. Verfahren nach Punkt 26, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Alkylloxid Ethylenoxid enthält.
28. Verfahren nach Punkt 25, **gekennzeichnet dadurch**, daß der feste Trägerstoff Styren-Divinyl-Benzen-Kopolymer enthält.
29. Verfahren nach Punkt 25, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Trägerstoff etwa 0,5 bis 5 Milliäquivalente Austauschkapazität pro Gramm trockenen Trägerstoffes aufweist.
30. Verfahren nach Punkt 25, **gekennzeichnet dadurch**, daß es auf einer kontinuierlichen Basis durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Verfahren zur Herstellung von Alkylenglykolen aus Alkylloxiden und Wasser in einem heterogenen System.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Technische Verfahren zur Herstellung von Alkylenglykolen wie beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol beinhalten die Flüssigphasen-Hydratisierung des entsprechenden Alkylloxids in Anwesenheit eines großen molaren Wasserüberschusses (siehe zum Beispiel Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Bd. 11, 3. Ausgabe, Seite 939 [1980]). Die Hydrolyse-Reaktion wird üblicherweise bei mittleren Temperaturen wie beispielsweise bei etwa 100 bis etwa 200°C vorgenommen, wobei der Reaktionszone Wasser in einem Überschuß von 15 Mol Alkylloxid zugeführt wird. Die primären Nebenprodukte der Hydrolysereaktion sind Di- und Polyglykole wie z. B. Dialkylenglykol, Trialkylenglykol und Tetraalkylenglykol.

Es wird angenommen, daß die Bildung der Di- und Polyglykole primär auf die Reaktion von Alkylloxid mit Alkylenglykol zurückzuführen ist. Da Alkylloxide generell mit Alkylenglykolen reaktiver als mit Wasser sind, wird der große Wasserüberschuß eingesetzt, um die Reaktion mit Wasser zu begünstigen und dadurch eine technisch attraktive Selektivität gegenüber dem Monoglykol-Produkt zu erlangen.

Da die Alkylenglykole aus den Hydrolyse-Reaktionsgemischen zurückgewonnen werden müssen, kann der große Wasserüberschuß in einer energieintensiven Vorgehensweise resultieren. Typischerweise wird das Wasser durch Verdampfen entfernt, um auf diese Weise einen alkylenglykolhaltigen Rückstand zu hinterlassen, der vermittels Destillation gereinigt wird. Mithin könnte von der Warte der Energieeffizienz aus gesehen eine Verringerung der eingesetzten Wassermenge bei Erhaltung oder Förderung der Selektivität gegenüber dem Monoglykol-Produkt nützlich sein.

Die Hydrolysereaktion verläuft unkatalysiert; das Vorhandensein von Säuren oder Basen steigert jedoch die Geschwindigkeit der Reaktion. Säure- und Basenkatalysatoren weisen jedoch Nachteile auf. Basenkatalysatoren beispielsweise sind im allgemeinen nicht selektiv gegenüber der Bildung des Monoglykol-Produktes, und Säurekatalysatoren sind typischerweise mit Korrosionsproblemen verknüpft. Mithin nutzen großtechnische Verfahren im typischen Fall verhältnismäßig neutrale Hydrolysebedingungen (beispielsweise pH 6... 10).

Repräsentativ für die zahlreichen Säurekatalysatoren, die für den Einsatz bei der Hydratisierung von Alkylloxiden vorgeschlagen worden sind, sind fluorierte alkylsulfonsaure Ionenaustauscherharze (US-PS 4 165 440), Karbonsäuren und Halogensäuren (US-PS 4 112 054), stark saure Kationenaustauscherharze (US-PS 4 107 221), aliphatische Mono- und/oder Polykarbonsäuren (US-PS 3 933 923), kationische Austauscherharze (US-PS 3 062 889), azidische Zeolithe (US-PS 3 028 434), Schwefeldioxid (US-PS 2 807 651), Trihalogenessigsäuren (US-PS 2 472 417), kupferbeschleunigtes Aluminiumphosphat (US-PS 4 014 945).

Zusätzlich zu den Säurekatalysatoren sind zahlreiche Katalysatoren für die Hydratisierung von Alkylloxiden in Anwesenheit von Kohlendioxid vorgeschlagen worden. Hierzu gehören Alkalimetallhalogenide wie etwa Chloride, Bromide und Iodide; quaternäre Ammoniumhalogenide wie etwa Tetramethyl-Ammoniumiodid und Tetramethyl-Ammoniumbromid (GB-PS 1 177 877), organische tertiäre Amine wie etwa Triethylamin und Pyridin (DE-OS 2 615 595 und US-PS 4 307 256) quaternäre Phosphoniumsalze (US-PS 4 160 116) und partiell aminneutralisierter Sulfonsäurekatalysator wie z. B. partiell aminneutralisiertes Sulfonsäureharz (US-PS 4 393 254).

Verschiedene metallhaltige Verbindungen einschließlich Metalloxide sind als Katalysatoren für die Hydrolyse von Alkylenoxiden vorgeschlagen worden. Beispielsweise legt das US-PS 2 141 443, die Produktion von Glykolen durch die Reaktion von Alkylenoxiden mit Wasser in Anwesenheit eines dehydratisierenden Metalloxids wie beispielsweise Aluminiumoxid, Thoriumoxid oder Oxiden von Wolfram, Titan, Vanadium, Molybdän oder Zirkon offen. Die Reaktion wird in der Flüssigphase sowie unter Temperatur- und Druckbedingungen durchgeführt, die für die Aufrechterhaltung einer derartigen Phase geeignet sind. In Ausführungsbeispiel 7 legen die Patentanmelder offen, wie ein Gelbe-Wolframsäure-Katalysator durch Beimischung eines Gemisches aus Siliziumester, Alkohol und Wasser sowie nachfolgende Trocknung des Katalysators mechanisch stabiler gemacht werden kann. Ähnlicherweise stellt das US-PS 2 807 651 fest, daß es bekannt ist, die Reaktion eines Alkylenoxids und Wasser durch Alkalimetallbasen, Alkoholate, Oxide von Titan, Wolfram und Thor, bestimmte Metallsalze wie etwa NiSO_4 , säurebildende Salze wie etwa BF_3 und die Chloride von Zn, Sn und Fe, bestimmte Hydrosilikate und gesäuerte Hydrosilikate wie etwa Aluminiumhydrosilikat, niedere Alkyl-Tertiäramine (wie etwa Trimethyl, Triethyl und Triamyl) und bestimmte organische Salze wie etwa Diethylsulfat zu katalysieren.

Verbindungen von zahlreichen der Übergangsmetalle sowie anderer Metalle wie etwa Vanadium, Molybdän, Wolfram, Titan, Chrom, Zirkon, Selen, Tellur, Tantal, Rhenium, Uranium und Niobium sind ebenfalls als Bestandteile für Katalysatoren zur Herstellung von 1,2-Epoxiden von Alpha-Olefinen und organischen Wasserstoffperoxiden vorgeschlagen worden und liegen häufig während einer nachfolgenden Hydrolyse-Reaktion vor. Beispielsweise legen die Ausführungsbeispiele I und III des US-PS 3 475 499 offen, daß ein Gemisch von 11 bis 15 Kohlenstoffatome enthaltenden normalen Alpha-Olefinen mit Ethylbenzen-Wasserstoffperoxid in Anwesenheit von Molybdän-Naphthanat-Katalysator epoxidiert wurde. Nach der Destillation wurden die Bodenprodukte, welche die 1,2-Epoxide sowie den molybdänhaltigen Katalysator enthielten, bei einer Temperatur von 90°C mit Wasser in Berührung gebracht, welches 0,5% Natriumhydroxid enthielt. Jenes Reaktionsprodukt wurde destilliert, worauf eine 100%ige Umwandlung von 1,2-Epoxiden sowie eine 94%ige Selektivität gegenüber 1,2-Glykolen berichtet wurde.

Das US-PS 4 277 632 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Alkylenglykolen durch die Hydrolyse von Alkylenoxiden in Anwesenheit eines Katalysators, von dem mindestens ein Bestandteil unter Molybdän und Wolfram ausgewählt worden ist. Das Patent legt offen, daß es sich bei dem Katalysator um metallisches Molybdän oder metallisches Wolfram oder deren anorganische oder organische Verbindungen wie etwa Oxide, Säuren, Halogenide, Phosphorverbindungen, Polysäuren, Alkalimetall und Erdalkalimetall, Ammoniumsalze und Schwermetallsalze von Säuren und Polysäuren sowie um organische Säuresalze handeln kann. Als eines der Ziele des offengelegten Verfahrens wird die Hydrolyse von Alkylenoxiden angegeben, in denen Wasser in etwa dem Ein- bis Fünffachen des stöchiometrischen Wertes vorliegt, ohne daß dabei nennenswerte Mengen an Nebenprodukten wie etwa der Polyglykole gebildet werden. Die Reaktion kann in Anwesenheit von Kohlendioxid durchgeführt werden; wird jedoch die Reaktion in Anwesenheit von Stickstoff, Luft usw. vorgenommen, dann — so geben die Patentanmelder an — sollte der pH-Wert des Reaktionsgemisches auf einen Wert im Bereich von 5 bis 10 eingestellt werden. Die Japanische Anmeldung JA 54/128507 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Alkylenglykolen aus Alkylenoxiden und Wasser unter Verwendung von metallischem Wolfram und/oder Wolframverbindungen.

Die japanische Anmeldung JA 56/073035 offenbart ein Verfahren zur Hydrolyse von Alkylenoxid unter einer Kohlendioxid-Atmosphäre in Anwesenheit eines Katalysators, welcher aus einer Verbindung besteht, von der mindestens ein Element unter Titanium, Zirkonium, Vanadium, Niobium, Tantal und Chrom ausgewählt wurde. Die Verbindungen beinhalten die Oxide, Sulfide, Säuren, Halogenide, Phosphorverbindungen, Polysäuren, Alkalimetallsalze von Säuren und Polysäuren, Ammoniumsalze von Säuren und Polysäuren sowie Schwermetallsalze von Säuren.

Die japanische Anmeldung 56/073036 offenbart ein Verfahren zur Hydrolyse von Alkylenoxid unter einer Kohlendioxid-Atmosphäre in Anwesenheit eines Katalysators, welcher aus einer Verbindung besteht, die mindestens ein Element enthält, das unter Aluminium, Silizium, Germanium, Zinn, Blei, Eisen, Cobalt und Nickel ausgewählt wurde.

Die japanische Anmeldung 56/92 228 richtet sich auf Verfahren zur Herstellung von hochreinen Alkylenglykolen. Die Offenlegung ist auf ein Destillationsverfahren zur Rückgewinnung eines molybdän- und/oder wolframhaltigen Katalysators aus einem Alkylenoxid-Hydrolyseverfahren in Anwesenheit von Kohlendioxid gerichtet. Die Anmeldung gibt an, daß es sich bei dem Katalysator um mindestens eine Verbindung handelt, die unter der Gruppe der Molybdän- und Wolfram-Verbindungen ausgewählt wurde, wobei die Verbindung in Kombination mit mindestens einem Zusatzstoff vorliegen kann, welcher seinerseits unter jener Gruppe ausgewählt wurde, die sich aus Alkalimetallverbindungen, Erdalkalimetallverbindungen, quaternären Ammoniumsalzen und quaternären Phosphoniumsalzen zusammensetzt. Als bevorzugte Katalysatoren werden Molybdänsäure, Natriummolybdat, Kaliummolybdat, Wolframsäure, Natriumwolframat und Kaliumwolframat angegeben. Kaliumiodid ist das einzige in den Ausführungsbeispielen verwendete Additiv.

Die Patentanmeldungen Ser.-Nr. 428 815 und 530 235/83 offenbaren die Produktion von Monoalkylenglykolen mit hoher Selektivität durch die Reaktion eines benachbarten Alkylenoxids mit Wasser in Anwesenheit eines wasserlöslichen Metavanadats. Damit können durch Anwendung des offengelegten Verfahrens niedrige Wasser: Alkylenoxid-Verhältnisse bei attraktiven Selektivitäten gegenüber den Monoglykol-Produkten genutzt werden. Das Gegen-Ion zum Metavanadat wird ausgewählt, um ein wasserlösliches Metavanadat-Salz unter den angewendeten Reaktionsbedingungen zu schaffen, wobei Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, quaternäres Ammonium, Ammonium, Kupfer, Zink und Eisen die vorgeschlagenen Ionen sind. Es wird des weiteren offengelegt, daß das Metavanadat in das Reaktionssystem in Salzform oder auf einem Trägerstoff wie etwa Silikamaterial, Aluminiumoxid, Zeolithen und Ton eingeführt werden kann. Da das Metavanadat-Ion wasserlöslich ist, kann es aus dem Reaktionssystem verlorengehen, weshalb Vorrichtungen vorgesehen werden müssen, um es aus dem aus der Reaktionszone abfließenden Medium zurückzugewinnen.

Unvorteilhafterweise scheinen unlösliche Salze des Vanadat-Ions wie etwa Calciumvanadat wie auch unlösliches Molybdat und andere Metalat-Salze nicht jene Selektivität gegenüber den Monoglykol-Produkten zu bieten, wie sie mit den wasserlöslichen Metallaten erreichbar ist. Die Probleme mit der Rückgewinnung des Metallats sind wesentliche Faktoren bei der Entscheidung über eine Anwendung der Technologie auf einer großindustriellen Ebene.

Die japanische Anmeldung JA 57/139026 offenbart ein Verfahren zur Hydrolyse von Alkylenoxiden in Anwesenheit von Kohlendioxid und einem Halogen-Typ-Anionenaustauscherharz als Katalysator. Der genannte Katalysator ist ein Chlor-Typ Anionenaustauscherharz (Dowex MSA-1 [TM]) sowie ein ähnliches Iod-Typ-Anionenaustauscherharz. Bei einem Molverhältnis von Alkylenoxid zu Wasser von etwa 0,66 wurde die Selektivität gegenüber Monoethylenglykol im Falle des Einsatzes des Chlor-Typ-Anionenaustauscherharzes mit 91,0% sowie im Falle des Einsatzes des Iod-Typ-Anionenaustauscherharzes mit 89,6%

angegeben. Für den Fall des Fehlens von Kohlendioxid legt die Anmeldung offen, daß eine Selektivität gegenüber dem Monoethylenglykol von 34,8% erzielt wurde und daß im Produkt ein unangenehmer Geruch bemerkt wurde. Bei Fehlen von jedweden Anionen-Austauscherharz sowie bei Anwesenheit von Kohlendioxid wurde eine Selektivität gegenüber Monoethylenglykol von 37,5% angegeben. Sämtliche Ausführungsbeispiele wurden in einem Autoklaven durchgeführt, der in ein Ölbad mit einer Temperatur von 150°C eingetaucht war. Die Offenlegungsschrift berichtet, daß die maximale Reaktionsflüssigkeitemperatur 130°C betrug und daß die Reaktion 90 min lang durchgeführt wurde. Während die Anmeldung nicht speziell auf die Quelle des in jenem Vergleichs-Ausführungsbeispiel ohne Kohlendioxid-Atmosphäre auftretenden unangenehmen Geruchs eingeht, könnte angenommen werden, daß es sich hierbei um das Resultat der Zersetzung des Anionen-Austauscherharzes gehandelt haben mag.

Die gleichzeitig mit der vorliegenden Anmeldung angemeldete US-Patentanmeldung Ser.-Nr. (D-13943) bezieht sich auf Verfahren zur Hydrolyse von Alkylenoxid mit gesteigerten Selektivitäten gegenüber Monoalkylenglykolen unter Verwendung einer Reaktionslösung, bestehend aus einer wäßrigen Phase, einer mit Wasser nicht mischbaren flüssigen Phase und einem metallatanion-enthaltendem Material, wobei die Konzentration des metallatanionhaltigen Materials in der mit Wasser nicht mischbaren Phase größer als jene Konzentration in der wäßrigen Phase ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, Verfahren zu vermitteln, welche die Selektivität der Produktion von Monoalkylenglykolen aus Alkylenoxiden und Wasser steigern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäß wird die Hydrolyse von Alkylenoxid in Anwesenheit von selektivitätsfördernden Mengen eines selektivitätsfördernden Metallat-Anions durchgeführt, welches sich in Verbindung mit elektropositiven komplexbildenden Stellen auf einem festen Trägerstoff befindet. Das Kontaktieren erfolgt bei einer Temperatur und einem Druck, welche ausreichen, um das entsprechende Alkylen glykol zu erbringen.

Vorteilhafterweise liefert die Verknüpfung des Metallats mit dem festen Trägerstoff über die elektropositiven komplexbildenden Stellen die Verarbeitungsvorteile, welche bestehen würden, wenn das Metallat wasserunlöslich wäre, durch die Erfindung hat sich sogar herausgestellt, daß das Metallat die Selektivität gegenüber Monoalkylenglykolen steigernden Aktivitäten bieten kann, die für die wasserlöslichen Metallate charakteristisch sind.

Mithin sind die erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere attraktiv für die Produktion von Monoalkylenglykolen in großtechnischem Rahmen sowie in einer ökonomisch vorteilhaften Weise. Darüber hinaus ermöglichen die Verfahren der vorliegenden Erfindung ein Reduzieren des Verhältnisses von Wasser zu Alkylenoxid, während gleichzeitig vergleichbare — wenn nicht verbesserte — Selektivitäten gegenüber Monoalkylenglykol im Vergleich zu jenen Selektivitäten erreicht werden, die in konventionellen, technischen Hydrolyseverfahren erreichbar sind. Es ist jedoch auch möglich, Wasser-Alkylenoxid-Verhältnisse anzuwenden, wie sie in existierenden industriellen Verfahren gebräuchlich sind, um beispielsweise die Umrüstung existierender Produktionsanlagen zwecks Anwendung der Erfindung zu erleichtern, wobei in diesem Falle wesentlich verbesserte Selektivitäten gegenüber dem Monoalkylenglykol-Produkt erzielt werden können.

Es hat sich ebenfalls herausgestellt, daß es mit den erfindungsgemäßen Verfahren möglich ist, die ohne weiteres verfügbaren Anionen-Austauscherharze als eine wasserunlösliche Quelle der elektropositiven komplexbildenden Stellen für die Verbindung mit dem Metallat zu verwenden.

Das Alkylenoxid und Wasser werden mit einem Metallat in Berührung gebracht, welches sich in Verbindung mit elektropositiven komplexbildenden Stellen auf einem festen Substrat befindet. Die Metallate sind durch einen anionischen Aufbau gekennzeichnet, der mindestens ein mehrwertiges Metallatom M mit einem positiven funktionellen Oxydationszustand — z. B. häufig einem Oxydationszustand von mindestens +3, gewöhnlich aber +4 bis +7 — sowie mindestens einen Sauerstoff-Liganden enthält, der herkömmlicherweise als ein doppelgebundenes Sauerstoffatom gekennzeichnet ist. Das Metallat-Anion kann durch die folgende Formel veranschaulicht werden:



wobei q der negativen Ladung des Anions — gewöhnlich zwischen -1 und -4 — entspricht, A entspricht einem oder mehreren Substituenten zum Füllen der übrigen Valenzen (m) von M, wobei die Substituenten einander gleich oder unterschiedlich sein können und wobei es sich bei diesen Substituenten beispielsweise handeln kann um doppelt gebundenen Sauerstoff; Halogen (z. B. Chlor, Fluor, Iod); -O- oder -S-, wobei die verbleibende Valenz des Sauerstoff- oder Schwefelatoms in freier ionischer Form vorliegt oder an ein Metallatom (wie bei einem Bimetall oder polymetallhaltigem Metallat) oder ein Genenion wie z. B.

Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium, Phosphonium und dergleichen Kationen gebunden ist; oder um ein organisches Radikal wie z. B. Alkyl, Aryl, Acyl, Alkoxy, Amino, Phosphino usw. mit 1 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen; und dergleichen. In der verbreitetsten Variante handelt es sich bei A und -O- oder =O. Selbst wenn A im Ausgangs-Organometallat nicht -O- sondern beispielsweise Schlor ist, ist es möglich, daß der Originalsubstituent im Prozeßverlauf durch -O- ersetzt wird.

Insbesondere bevorzugte Metalle für die Metallat-Anionen sind die Metalle in den Gruppen Vb und VIb des Periodensystems wie etwa Vanadium, Molybdän und Wolfram, wenngleich auch andere Metalle Anwendung finden können. Insbesondere brauchbare repräsentative Metallat-Anionen sind Molybdat, Wolframat, Metavanadat, Wasserstoff-Pyrovanadat und Pyrovanadat; wenngleich auf Grund der mit vielen Metallat-Anionen verbundenen Komplexchemie die genaue Struktur der operativen Komponente oder Komponenten unterschiedlich sein kann. Häufig handelt es sich bei dem Metallat-Anion um ein Anion, das konventionell durch eine Formel wie etwa $[MoO_4]^{2-}$, $[VO_3]^-$, $[V_2O_7H]^{3-}$, $[V_2O_7]^{4-}$ und $[WO_4]^{2-}$ gekennzeichnet werden kann; es wird jedoch davon ausgegangen, daß die Chemie dieser Metallat-Anionen — speziell die der Vanadate — komplex ist und daß sich die genaue chemische Formel unter den Verfahrensbedingungen als unterschiedlich erweisen kann.

Nicht alle Metallat-Anionen — einschließlich jener von Vanadium, Wolfram und Molybdän — zeigen die gewünschte Aktivität mit Alkylenoxid. Beispielsweise ist beobachtet worden, daß Paramolybdat- und Parawolframat-Anionen (als das zugesetzte Metallat-Anion) geringere, wenn überhaupt irgendeine, Aktivität im Sinne einer Selektivitätssteigerung zu zeigen scheinen. In einem Aspekt der vorliegenden Erfindung wird das Metall für das Metallat-Anion jedoch auf der Grundlage der Nukleophilität und Elektrophilität im Anion in bezug auf das Alkylenoxid in der Umgebung ausgewählt. Häufig hat beispielsweise das Metall als Metallat eine hinsichtlich Ethylenoxid größere Nukleophilität als jene, die unter den gleichen Bedingungen von Rhenium als Rhenat-Anion gezeigt wird. Des weiteren ist es häufig der Fall, daß das Metall als Metallat eine gegenüber Ethylenoxid größerer Elektrophilie als jene aufweist, die von Vanadium in Orthovanadat (als jene Art) unter den gleichen Bedingungen gezeigt wird. Eine besonders brauchbare Methode des näherungsweisen Bestimmens von Nukleophilie- und Elektrophilie-Kennwerten eines Metalls in einem Metallat-Anion besteht darin, daß die Rate und Selektivität gegenüber Monoethylenglykol unter im wesentlichen den gleichen Hydrolysebedingungen verglichen wird, wobei allerdings eine äquimolare Menge (basierend auf dem Anion) des Subjekt-Metallat-Anions und des Bezugs-Anions verwendet wird. Der Einfachheit halber kann es sich bei dem Kation um Natrium handeln. Liegt die Rate und/oder Selektivität gegenüber dem Monoethylenglykol unter den vom Rhenat-Anion erbrachten Werten, dann ist das Metall als Metallat hinsichtlich Ethylenoxid wahrscheinlich weniger nukleophil als Rhenium in Rhenat. Ist die Erzeugung von Diethylenglykol und Polyethylenglykol größer als die mit Orthovanadat erbrachte Produktion — dies ungeachtet der Bildungsrate von Glykolen — dann ist das Metall als Metallat wahrscheinlich weniger elektrophil als Orthovanadat im Hinblick auf Ethylenoxid.

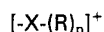
Da die selektivitätssteigernden Metallat-Anionen die Selektivität der Hydrolyse gegenüber dem Monoalkylenglykolprodukt fördern, wird angenommen, daß es zu einer Wechselwirkung oder vielleicht sogar zu einer chemischen Reaktion zwischen dem Metallat-Anion und dem Alkylenoxid kommt. Siehe hierzu beispielsweise die gleichzeitig angemeldete US-Patentanmeldung Ser.-Nr. (D-13956). Von jeder sich zwischen dem Metallat-Anion und Alkylenoxid bildenden Spezies wird angenommen, daß sie schneller zu Alkylenglykol hydrolysiert, als sie gebildet wird. Dadurch ist bei Vorhandensein von Wasser die chemische Bestimmung jedweder Intermediär-Spezies mittels Techniken wie etwa der magnetischen Kernspektroskopie gegenwärtig nicht machbar. Ohne sich auf die Theorie zu beschränken wird davon ausgegangen, daß es sich bei vorteilhaften Metallat-Anionen um jene handelt, die zu Wechselwirkungen oder Reaktionen mit Alkylenoxid imstande sind.

Die elektropositiven komplexbildenden Stellen für die Verknüpfung mit Metallat-Anion befinden sich auf einem wasserunlöslichen Trägerstoff, der organisch oder anorganisch sein kann, d. h. der Trägerstoff ist unter den Bedingungen der Reaktion fest. Die elektropositiven komplexbildenden Stellen und der wasserunlösliche Trägerstoff sind mit Wasser, Alkylenoxid und Alkylenglykol im wesentlichen nichtreaktiv.

Jene elektropositiven komplexbildenden Stellen und wasserunlöslichen Trägerstoffe werden bevorzugt, deren Abbauprodukt die Qualität des Alkylenglykol-Produktes nicht beeinträchtigen oder die leicht vom Alkylenglykol-Produkt entfernt werden können.

Typische elektropositive komplexbildende Komponenten können streng elektropositive komplexbildende Gruppen wie etwa quaternäre Ammoniumgruppen, quaternäre Phosphoniumgruppen, Sulfoniumgruppen oder Arsoniumgruppen oder mäßig elektropositive komplexbildende Gruppen wie etwa protonisierte tertiäre Amine und protonisierte tertiäre Phosphine enthalten. Quaternäre Ammoniumgruppen und tertiäre Amingruppen werden auf Grund ihrer Stabilität und Verfügbarkeit im allgemeinen bevorzugt.

Zu den geeigneten elektropositiven komplexbildenden Gruppen gehören jene der allgemeinen Formel:



in welcher X für Stickstoff, Phosphor, Schwefel oder Arsen oder direkt oder indirekt an den Träger gebundenes Zinn steht; R — einander gleich oder ungleich — ist Wasserstoff, monozyklisches Aryl oder Arylakyl mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen, monozyklisches Alkaryl mit 7 bis 9 Kohlenstoffatomen oder Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen, und R kann mit Gruppen substituiert sein, die mit Alkylenoxid, Alkylenglykol oder Wasser im wesentlichen nichtreaktiv sind, so z. B. mit Hydroxygruppen wie etwa Hydroxyalkyl-Substituenten, Haloalkyl-Substituenten, Silyl-Substituenten, Siloxy-Substituenten und dergleichen; und n bezeichnet, daß genügend R-Gruppen vorhanden sind, um die verbleibenden Wertigkeiten von X abzudecken, beispielsweise ist $n = 3$ und X ist Stickstoff, wenn es sich bei der elektropositiven komplexbildenden Stelle um quaternäres Ammonium handelt. In einigen Fällen wird die Stabilität der elektropositiven komplexbildenden Stellen gesteigert, wenn es sich bei R um niederes Alkyl — insbesondere Methyl — handelt. Es ist auch möglich, daß X in einer heterozyklischen Struktur enthalten ist. Häufig enthalten derartige zyklische Strukturen 5 oder 6 Ringglieder, von denen ein oder zwei Glieder das ladungstragende Zentrum X darstellen.

Die elektropositive komplexbildende Stelle kann beispielsweise über eine Alkyl-, Aryl-, Silyl- oder Siloxy-Gruppe an den festen Trägerstoff gebunden sein.

Feste Trägerstoffe mit elektropositiven komplexbildenden Stellen sind anorganische Substrate wie etwa Kohlenstoff, Kieselsäuregel, Zeolith, Ton und Glasperlen. Die elektropositiven komplexbildenden Stellen können an diesen Trägerstoffen durch Adsorption, Reaktion oder Pfropfpolymerisation befestigt sein. Siehe zum Beispiel die japanische Anmeldung 50/32085 und 52/26386. Siehe des weiteren P. Tundo et al., „Anion-Exchange Properties of Ammonium Salts Immobilized on Silica Gel“ J. Am. Chem. Soc., Bd. 104, S. 6547–6551 (1982) und P. Tundo et al., „Phase-Transfer Catalysts Immobilized and Adsorbed on Alumina and Silica Gel“, J. Am. Chem. Soc., Bd. 104, S. 6551–6555 (1982). Das US-PS 4430496 offenbart Silyl-Alkylammonium Stellen auf inerten Teilchen. Siehe auch die DE-OS 2433409.

Geeignete Trägerstoffe für die elektropositiven komplexbildenden Stellen sind auch wasserunlösliche anionische Harze. Das Harz kann nach Belieben variiert werden und kann im wesentlichen jede Harzzusammensetzung umfassen. Die Harze beinhalten Polymere und Kopolymere mit hoher relativer Molekülmasse wie beispielsweise Additions- und Kondensationspolymere einschließlich Polyalkylene, Polyester, Polycarbonate, Polysulfone, Polyimide, Phenolharze, Formaldehydharze, Polyurethane und dergleichen, und die elektropositiven komplexbildenden Stellen können durch Adsorption, Reaktion oder Pfropfung auf das Harz aufgebracht sein. Während viele verfügbare Harze auf Kohlenstoff basierende Harze sind, können in den erfindungsgemäßen Verfahren auch auf Silikamaterial basierende Harze Verwendung finden. Diese Harze beinhalten Organosiloxan-Polymere wie etwa Dimethylpolysiloxan, Methylphenylpolysiloxan, Methylvinylpolysiloxan, Cyanoalkylmethylpolysiloxane und Fluoroalkylpolysiloxane. Siehe zum Beispiel das US-PS 4417066 bezüglich quaternäre

Ammonium-Stellen enthaltender Organosiloxan-Polymere. Die US-PS 4410 669 offenbart polymere Ammoniumverbindungen mit einem Silika-Typ-Gerüst, von denen behauptet wird, daß sie eine gute thermische Stabilität sowie Festigkeit gegenüber chemischem Angriff aufweisen.

Zu den Monomeren, die zur Herstellung auf Kohlenstoff basierender Harze verwendet werden können, gehören Styren und Styrenderivate wie etwa Methylstyren, Ethylstyren, Vinyl-naphthalen, 3,4,6-Trimethylstyren, Chlorostyren, Methoxystyren, N,N-Dimethylaminostyren, Nitrostyren, Chlorostyren, Trifluorostyren, Trifluoromethylstyren und Aminostyren; Butadien; Acrylnitril und Acrylonitril-derivate; Acrylsäure und Acrylate wie etwa Methylacrylat und Chloromethylacrylat; Methacrylsäure und Methacrylate wie etwa Cyclohexylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Glycidylmethacrylat und Methylmethacrylat; Maleate wie etwa Diethylmaleat; Fumarate wie etwa Diethylfumarat; Vinylketone wie etwa Methylvinylketon und Ethylisopropylketon; Vinylidene; Acrylamid und Acrylamid-Derivate; aliphatische Säurevinylester wie etwa Vinylacetat, Vinylbutylat und Vinylkapronat; Formaldehyd mit z. B. Phenol, Xylen, Harnstoff, Melamin; Bisphenol A; Sulfone wie etwa Dichlorodiphenylsulfon; Phosgen; Toluendiisoxyanat; Polyole wie etwa Ethylenglykol; und Epoxybutadien usw. Zwecks Festigkeit und chemischer Widerstandsfähigkeit ist das Harz vorzugsweise vernetzt. Repräsentative vernetzbare Harze sind Styren-Divinylbenzen, Styrenglykoldimethacrylat, Anilin-Formaldehyd, Arylpolyamin-Formaldehyd, Phenol-Formaldehyd, Polyacrylat und dergleichen. Im allgemeinen macht die Menge des eingesetzten Vernetzungsmittels etwa 4 oder 5 bis 30 oder 40 Mol-% aus — bezogen auf das zur Herstellung des Harzes verwendete Monomer.

Vernetzungsmittel, die zur Herstellung der Harze verwendet werden können, sind Divinylbenzen, Divinyltoluen, Divinyl-naphthalen, Divinylethylbenzen, Trivinylbenzen, Divinyldiphenylmethan, Divinylbenzyl, Divinylketon, Bis(vinylpyridinoethyl)-Ethylendiamin, Diallylphthalat, Triallylamin, N,N'-Ethylendiacyrlamid, Ethylenglykol-Dimethacrylat, Triethylenglykol-Dimethacrylat, Trimethylolpropan-Trimethacrylat, Trimethylolpropan-Triacrylat, Triallylisocyanurat und Diallylmelamin.

Die Harze können zahlreiche Formen annehmen, so etwa aufquellbare Gele, semiporöse oder isoporöse Harze oder makroporöse (makroretikuläre) Harze. Bei den Harzen kann es sich um kugelförmige oder unregelmäßig geformte Granalien handeln, welche ihrerseits wieder von einer größeren festen Struktur getragen werden können. Häufig beträgt das Hauptmaß der Harze etwa 0,1 bis 5 Millimeter (z. B. 0,3 bis 1 oder 2 Millimeter).

Anionenaustauschharze mit quaternären Aminstellen und tertiären Aminstellen sind kommerziell erhältlich. Diese Harze beinhalten Harze mit acrylischen Matrizen wie etwa Amberlite IRA-68, IRA-60 und XE-258-Harze, phenolhaltige Matrizen wie etwa Amberlite IRA-4B-Harz. Styren-Divinylbenzen-Matrizen wie etwa Amberlite IRA-900, IRA-904, IRA-93, IRA-94 und IRA-400-Harze. Dowex 1, 2, 11 WGR, MSA-1 und MWA-1-Harze, Duolite A-101, A-102 und A-114.

Vorzugsweise hat der Trägerstoff mindestens etwa 0,1 — z. B. 0,5 bis 10 oder beispielsweise 0,5 bis 5 Milliäquivalente Austauschkapazität (basierend auf den überhängenden elektropositiven komplexbildenden Stellen) pro Gramm trockenen Trägerstoffes. An diesen Stellen kommt es zur Verbindung von Metallat-Anion und unlöslichem Trägerstoff.

Die Verknüpfung des Metallats mit den elektropositiven komplexbildenden Stellen auf dem unlöslichen Trägerstoff kann in jedweder zweckmäßigen Weise vorgenommen werden. Gewöhnlich erfolgt das Plazieren des Metallats auf dem unlöslichen Trägerstoff vermittelt einer Beladetechnik, bei der ein lösliches Metallatsalz, welches in einem inerten flüssigen Medium gelöst vorliegt, mit dem unlöslichen Trägerstoff in Berührung gebracht wird, um an der Stelle das ursprüngliche Anion zu verdrängen.

Die Gegenionen zu den Metallaten, die für die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten festen trägerstoffgestützten Metallate geeignet sind, sind vorzugsweise wasserlöslich und beinhalten Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Ammoniumionen, Kupfer, Zink, Eisen, quaternäre Ammoniumkationen, quaternäre Phosphonium-Kationen, Sulfonium-Kationen und andere Kationen.

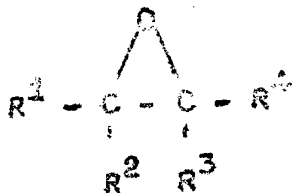
Inerte flüssige Medien beinhalten häufig Wasser, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe und substituierte Kohlenwasserstoffe wie etwa Hexan, Benzen, Toluol, Xylen, o-Dichlorobenzen, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und dergleichen.

Die Beladung kann bei jeder Temperatur stattfinden, bei der das Metallat aufgelöst vorliegt. Die angewendete Temperatur liegt vorzugsweise unter jener Temperatur, die zu unzulässig nachteiligen Auswirkungen auf die Reaktionsteilnehmer führt. Gewöhnlich wird die Temperatur etwa 0°C bis 120°C, so beispielsweise etwa 15°C bis 100°C betragen. Es kann jeder beliebige Druck eingesetzt werden, wobei subatmosphärische Drücke bei der Dispersion des Metallat-Anions im Trägerstoff helfen können. Der Beladungsprozeß wird typischerweise unter einer geeigneten Atmosphäre durchgeführt, bei der es sich häufig um eine im wesentlichen inerte Atmosphäre wie etwa Luft oder Stickstoff handeln kann und wobei sich der Beladungsprozeß über eine ausreichende Zeitspanne hinweg erstreckt, um den gewünschten Mengen an Metallat-Anion die Möglichkeit zu geben, sich mit den elektropositiven komplexbildenden Stellen zu verbinden. Diese Zeitspanne wird im allgemeinen in Abhängigkeit von Verfahren, den Reagenten und den angewandten Bedingungen variieren, wobei sie jedoch oft von 0,5 bis 50 h — so beispielsweise von etwa 1 bis 15 h — reicht. Das resultierende metallalthaltige Produkt kann durch jede beliebige physikalische Separationstechnik wie etwa durch Filtern, Dekantieren und Verdampfen zurückgewonnen werden.

Um das gewünschte Metallat in Verbindung mit den elektropositiven komplexbildenden Stellen auf dem unlöslichen Trägerstoff zu gewinnen, ist es nicht erforderlich, die Metallat-Form zu verwenden. Vielmehr gilt jedwede Form des Metalls als geeignet, die das Metallat vermittelt einer nach dem Beladungsvorgang erfolgenden Reaktion erbringt — einschließlich der in-situ-Bildung während der Hydrolyse-Reaktion. Die metallhaltigen Anionen können daher Halogenid wie z. B. Chlorid und Iodid; Sulfid, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff oder ähnliche Substituenten enthalten. Die Auswahl des Metallats oder des Metallat-Vorläufers wird sich im allgemeinen nach der Verfügbarkeit der Verbindung sowie nach ihren Verarbeitungseigenschaften richten, um die Assoziation mit den elektropositiven komplexbildenden Stellen des unlöslichen Trägerstoffes zu bilden sowie — im Falle der Metallat-Vorläufer — zusätzlich nach der Fähigkeit, das gewünschte Produkt zu bilden.

Während der Beladung beträgt das Mol-Verhältnis von Metallat-Ion zu elektropositiven komplexbildenden Stellen im typischen Fall etwa 1:100 bis etwa 100:1, häufig liegt es zwischen etwa 1:1 bis 25:1. Im zubereiteten Produkt mit dem assoziierten Metallat-Anion liegt das Verhältnis von elektropositiven komplexbildenden Stellen mit assoziiertem Metallat-Anion zur Gesamtmenge an elektropositiven komplexbildenden Stellen häufig zwischen etwa 1:10 bis zu 1:1, vorzugsweise zwischen 0,9:1 und 1:1. Generell ist festgestellt worden, daß selbst wenn das Metallat-Anion eine zwei- oder mehrfach negative Ladung wie etwa bei Molybdat und Wolframat aufweisen kann, das Metallat-Anion mit lediglich einer elektropositiven komplexbildenden Stelle assoziiert zu sein braucht. Im typischen Fall beträgt das Mol-Verhältnis von Metallat-Anion zu elektropositiven komplexbildenden Stellen im zubereiteten Produkt mit dem assoziierten Metallat-Anion etwa 1:10 bis zu 1:1, vorzugsweise zwischen 0,9:1 und 1:1.

bestimmt wurde — mindestens etwa 0,1 und vorzugsweise mindestens etwa 1, häufig etwa 2 bis 30, wie etwa 5 bis 25 Ma.-% des Metallat-Metalls (Metallbasis), basierend auf der Gesamtmasse des trockenen Trägerstoffes. Die Sättigung der elektropositiven komplexbildenden Stellen des unlöslichen Trägers ist die einzige Begrenzung hinsichtlich der maximalen Ma.-% an Metallat, wie sie in Verbindung mit den elektropositiven komplexbildenden Stellen auf dem unlöslichen Träger enthalten sind. Aus Gründen der Aktivität und Lebensdauer ist es allgemein erwünscht, die Sättigungsgrade nach Möglichkeit zu erreichen. Darüber hinaus wird auch davon ausgegangen, daß die Assoziation des Metallat-Anions mit den elektropositiven komplexbildenden Stellen zur Stabilisierung der elektropositiven komplexbildenden Stellen unter Hydrolysebedingungen beiträgt. Dies ist insbesondere dann wichtig, wenn eine Zersetzung der elektropositiven komplexbildenden Stellen in nachteiligen Auswirkungen auf das gewünschte Alkylenglykol-Produkt resultiert. Beispielsweise, wenn bei Verwendung von quaternären, aminhaltigen anionischen Austauschharzen der Abbau des Harzes Amine hervorrufen kann, die dem Alkylenglykolprodukt einen Geruch verleihen. Nachbarständige Alkylenoxide, die zur Herstellung von Alkylenglykolen verwendet werden können, haben die allgemeine Formel:



in welcher R^1 , R^2 , R^3 und R^4 einander gleich oder ungleich sind und für Wasserstoff oder hydrocarbylhaltige Substituenten von 1 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen stehen. Oft stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis etwa 10 Kohlenstoffatomen, monozyklisches oder bicyklisches Aryl mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, Alkaryl mit 7 bis zu etwa 10 Kohlenstoffatomen, monozyklisches oder bicyklisches Alkaryl mit 7 bis etwa 15 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis etwa 8 Kohlenstoffatomen und zyklischen Strukturen mit 3 bis etwa 8 Kohlenstoffatomen, welche zwei der Radikale R^1 , R^2 , R^3 und R^4 miteinander verknüpfen. Repräsentativ für Alkylenoxide sind Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, einschließlich Isobutylenoxid, 1,2-Butylenoxid und 2,3-Butylenoxid, Pentylenoxid, Styrenoxid, Cyclohexenoxid und dergleichen. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Alkylenoxid und ein aliphatisches Alkylenoxid mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, d. h. Ethylenoxid und Propylenoxid.

Alkylenoxide sind — was ihre Herstellung betrifft — weithin bekannt. Alkylenoxid beispielsweise kann durch Reagieren eines Olefins mit einem Organo-Wasserstoffperoxid in Anwesenheit eines Katalysators oder durch die partielle Oxydation von Alkylen (speziell Ethylen) mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in Anwesenheit eines Silberkatalysators hergestellt werden. Häufig ist das Alkylenoxid gereinigt worden, um die Anwesenheit von Komponenten zu verhindern, welche störende Verunreinigungen im Alkylenglykol-Produkt aus der Hydrolyse erzeugen können.

Wasser wird als Ko-Reaktant für die Bildung des entsprechenden Alkylenglykols verwendet und wird vorzugsweise als Flüssigkeit eingesetzt, wiewohl auch Wasserdampf verwendet werden kann. Gewöhnlich ist das Wasser von ausreichender Reinheit, um ein Alkylenglykol-Produkt von ausreichender Qualität zu liefern. Das Wasser kann destilliert oder beispielsweise durch Ionenaustauschbehandlung demineralisiert vorliegen.

In den erfindungsgemäßen Verfahren beträgt das Molverhältnis von Wasser auf der Basis des Alkylenoxids, wie es der Reaktionszone zugeführt wird, im allgemeinen mindestens etwa 0,1. Es ist jedoch wünschenswert, mindestens einen leichten molaren Wasserüberschuß gegenüber der Menge des auf stöchiometrischer Basis für die Reaktion mit dem Alkylenoxid benötigten Wassers aufrechtzuerhalten, um eine höhere Selektivität von Alkylenoxid gegenüber dem Monoalkylenglykol-Produkt zu gewährleisten. Das Molverhältnis kann größer als 50 sein, wobei sich aber derart hohe Verhältnisse wegen der zur Wiedergewinnung des Alkylenglykols erforderlichen Energie oft als technisch unattraktiv erweisen. Im typischen Fall liegt das Molverhältnis von Wasser zu Alkylenoxid zwischen etwa 1:1 und 40:1 — so etwa zwischen etwa 1:1 und 30:1 — wobei, wenn hohe Selektivitäten gegenüber dem Monoalkylen-Produkt gewünscht werden — das Verhältnis vorzugsweise bei mindestens etwa 5:1 bis 30:1 liegt.

Es wird angenommen, daß die Reaktion gegenüber Alkylenglykol in den erfindungsgemäßen Prozessen über mindestens zwei Routen verlaufen kann. Die erste Route ist die konventionelle Route, in der Alkylenoxid direkt mit Wasser zur Reaktion gebracht wird. In dieser Route ist Alkylenoxid für die Reaktion mit Alkylenglykol verfügbar. Mit der ersten Route konkurriert die das Metallat-Anion einbeziehende Route, von der angenommen wird, daß sie in hohem Maße selektiv ist, um das Monoalkylenglykol bereitzustellen. Die spezifische Rate einer jeder der Routen wird unter anderem von der Konzentration an Alkylenoxid, Wasser, Alkylenglykol und Metallat-Anion wie auch von der Art des verwendeten Alkylenoxids und Metallat-Anions abhängen.

Wird eine größere Selektivität gegenüber Monoalkylenglykol angestrebt, so kann die Reaktion unter Bedingungen vorgenommen werden, welche im Vergleich zur konventionellen Route jenen Anteil der Hydrolyse-Reaktion fördern, der die Metallat-Route durchläuft. Beispielsweise können pro Volumeneinheit Reaktor große Mengen an Metallat eingesetzt werden. Generell beträgt das Mol-Verhältnis von Metallat-Stellen zu Alkylenoxid in der Reaktionszone mindestens etwa 0,001:1, und häufig beträgt es mindestens etwa 0,01:1. (Wenn auch von bestimmten Metallat-Anionen angenommen wird, daß sie mehr als eine Stelle aufweisen, die sich mit Alkylenoxid assoziieren kann — z. B. Wolframat und Molybdat —; im Rahmen dieser Diskussion sind die Metallatstellen-Mol als Metallat-Anion-Mol zu rechnen.) In einigen Fällen kann es erwünscht sein, die Metallat-Stellen in einer Menge zu liefern, die größer als jene Menge ist, die bei Berechnung auf stöchiometrischer Grundlage für die Reaktion mit dem in der Reaktionszone vorhandenen Alkylenoxid benötigt wird. Mithin kann das Mol-Verhältnis von Metallatstellen zu Alkylenoxid in der Reaktionszone 20:1 oder sogar 50:1 oder noch darüber betragen. Auf Grund des Reaktorvolumens sowie auf Grund der benötigten Metallatmenge schreibt gewöhnlich die Verfahrensökonomie vor, daß das Mol-Verhältnis von Metallat-Stellen zu Alkylenoxid im Bereich von etwa 0,01:1 bis 20:1 — so etwa 0,05:1 bis 15:1 — sein wird. Da mit einigen Metallat-Anionen die Reaktion gegenüber Alkylenglykol sehr rasch verlaufen kann (wodurch die Metallat-Anionen für weitere Interaktionen mit Alkylenoxid verfügbar sind), kann eine weniger als stöchiometrische Menge an Metallat-Anion immer noch wünschenswerte Selektivitäten gegenüber Monoalkylenglykol erbringen.

Die die konventionelle Hydrolyse-Route begünstigenden Hydrolysebedingungen können auch vermieden werden. So kann insbesondere der pH-Wert des Reaktionslösungsmittels verhältnismäßig neutral gehalten werden, um die azidischen und basischen Bedingungen zu vermeiden, welche einen wesentlichen fördernden Einfluß auf die konventionelle Hydrolyserate haben. Im typischen Fall wird der pH-Wert zwischen etwa 5 und 11 — vorzugsweise zwischen etwa 6 bis 10,5 und am häufigsten im Bereich von etwa 6 bis 10 — gehalten.

Bei einigen Metallat-Anionen wie etwa den Vanadaten, Wolframaten und Molybdaten kann der pH-Wert des Mediums für die anwesende Spezies bestimmend sein. In starken Basen beispielsweise kann das Orthovanadat überwiegen, während bei neutralen Bedingungen Metavanadat vorliegen wird. In einem anderen Beispiel fördern stärker saure Medien die Bildung von vielkernigen Molybdaten, welche häufig einen geringeren — wenn überhaupt einen — Nutzeffekt bei der Steigerung der Selektivität haben.

Der pH-Wert kann durch das Zusetzen von Säure oder Base oder das Zusetzen von Puffern in der im Fachgebiet weithin bekannten Weise innerhalb des gewünschten Bereiches gehalten werden; das Vorhandensein und die Natur von Salzen sollte jedoch Berücksichtigung finden, da eine Verdrängung des Metallat-Anions von der elektropositiven komplexbildenden Stelle stattfinden kann, die ihrerseits im Verlust des Metallat-Anions resultiert. Vorgeschlagene Mechanismen zur Aufrechterhaltung des gewünschten pH-Wertes beinhalten das Zusetzen von Kohlendioxid oder anorganischen Säuren oder organischen Säuren wie etwa Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure. Die Agenzien zur Aufrechterhaltung des pH-Wertes des Reaktions-Lösungsmittels können in jeder passenden Form zugesetzt werden, so etwa während der Reaktion wie z. B. durch Spülen mit Kohlendioxid oder durch Zusetzen zu einem oder mehreren der Reaktanten vor dem Einleiten der Reaktanten in den Reaktor. So kann beispielsweise der pH-Wert der Wasserkomponente vor dem Vermischen mit dem Alkylenoxid auf den gewünschten Stand eingestellt werden.

Die Aufrechterhaltung des pH-Wertes innerhalb der gewünschten Bereiche kann auch eine Sekundärwirkung im Sinne des Steigerns der Stabilität der Verknüpfung von Metallat und den elektropositiven komplexbildenden Stellen sowie der Erhöhung der Stabilität des festen Trägerstoffes wie z. B. des Anionen-Austauschharzes haben. Daher sollten selbst kurzzeitige Abweichungen in hohe pH-Bereiche wie beispielsweise auf pH-Werte über 11 generell vermieden werden.

Der Prozeß wird bei Temperaturen durchgeführt, welche für das Erlangen der selektivitätssteigernden Wirkung des Metallat-Anions ausreichen. Es wird davon ausgegangen, daß die Nutzwirkungen des Metallat-Anions auch bei niedrigen Temperaturen erreichbar sind, wobei hier jedoch die Geschwindigkeit der Produktion von Alkylenglykol unerwünscht niedrig sein kann. Andererseits sollte die Temperatur nicht so hoch sein, daß die elektropositiven komplexbildenden Stellen und/oder der unlösliche Trägerstoff und/oder das Metallat-Anion nachteilig beeinflußt werden. Dementsprechend wird der Prozeß häufig bei einer Temperatur zwischen etwa 20°C und etwa 200°C vorgenommen. Bei Verwendung vieler Anionenaustauschharze werden Temperaturen von über etwa 140°C oder 150°C generell vermieden, dies wegen der möglichen Beeinträchtigung der freischwebenden aktiven Gruppen. Am häufigsten wird die Reaktion bei einer Temperatur zwischen etwa 50°C und 140°C, also etwa bei 80°C bis 130°C oder 140°C durchgeführt.

Wie in der gleichzeitig angemeldeten Patentanmeldung (D-14366) offengelegt wird, wird angenommen, daß die Stabilität der elektropositiven komplexbildenden Stellen durch das Zusetzen kleiner Mengen von Metallat-Anion zum Reaktionsgemisch gesteigert wird. Von diesem Metallat-Anion wird angenommen, daß es irgendwelches während des Reaktionsverlaufs von den elektropositiven komplexbildenden Stellen verlorengegangenes Metallat-Anion ersetzt. Häufig kann die Menge an zugeführtem Metallat-Anion verhältnismäßig klein sein, so beispielsweise weniger als 1000 ppm Masse, basierend auf der Masse der in die Reaktionszone eingespeisten Reaktionsteilnehmer, so etwa 1 bis 1000 oder auch beispielsweise etwa 50 bis 250 ppm Masseanteil. Häufig ist das Mol-Verhältnis von zugesetztem Metallat-Anion zu dem in Assoziation mit den elektropositiven komplexbildenden Stellen vorliegenden Metallat-Anion unter 1:20, so etwa 1:50 bis 1:1000.

Das Metallat-Anion kann als irgendein passendes, dissoziierbares metallatanion-haltiges Material zugeführt werden. Mithin ist das Metallat-Anion enthaltende Material häufig eine wasserlösliche Säure oder ein wasserlösliches Salz, d. h. die Kationen beinhalten Wasserstoff, Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Ammonium-Ion, Kupfer, Zink, Eisen, quaternäre Ammoniumkationen, quaternäre Phosphoniumkationen, Sulfoniumkationen und dergleichen. Passenderweise handelt es sich bei dem Kation um Natrium oder Kalium, dies wegen deren leichter Beschaffbarkeit. In einigen Fällen ist es jedoch wünschenswert, ein eine organische Verbindung enthaltendes Kation zu verwenden, um dessen Separation aus dem Alkylglykol-Produkt durch Extraktion in eine mit Wasser nicht mischbare Phase zu erleichtern, in der es vorzugsweise löslich ist. Bezüglich weiterer Erörterung dieses Produktes siehe die US-Patentanmeldung Ser.-Nr. (D-14368). Die Rückgewinnung der Metallat-Anionen kann desgleichen etwa durch einen Anionen-Austausch-Feststoff vorgenommen werden, wie er in der US-Patentanmeldung Ser.-Nr. (D-14367) offengelegt wird.

Bei dem Metallat-Anion braucht es sich nicht um das gleiche Anion zu handeln, wie es ursprünglich in Assoziation mit den elektropositiven komplexbildenden Stellen vorliegt; das anfängliche Metallat-Anion neigt jedoch dazu, vom zugesetzten Metallat-Anion ersetzt zu werden. Demzufolge entspricht das zugesetzte Metallat-Anion gewöhnlich dem ursprünglichen Metallat-Anion.

Der Druck kann subatmosphärisch sein, dem atmosphärischen Druck entsprechen oder über diesem liegen. Der Prozeß wird gewöhnlich bei einem Druck durchgeführt, welcher ausreicht, um die Reaktionsteilnehmer in der Flüssigphase zu halten. Aus Bequemlichkeitsgründen wird die Reaktion im typischen Fall bei Drücken vorgenommen, die über dem Umgebungsdruck liegen, so beispielsweise bei Drücken zwischen etwa 0,1 und 1000 kg/cm² sowie vorzugsweise zwischen etwa 2 und 100 kg/cm².

Die erfindungsgemäße Herstellung von Alkylenglykol kann in Anwesenheit eines Gases erfolgen, bei dem es sich vorzugsweise um ein inertes Gas handelt. Verwendbare Gase sind Luft, Kohlendioxid, Stickstoff, Argon und dergleichen. Auf Grund der besonderen Natur des Prozesses sowie auf Grund der Alkylenoxid-Quelle (insbesondere Ethylenoxid durch teilweise Oxydation von Ethylen) ist häufig Kohlendioxid während der Hydrolyse von Alkylenoxid vorhanden. Häufig ist es erwünscht, das Mol-Verhältnis von Kohlendioxid zu Alkylenoxid unter 0,1:1, speziell unter 0,05:1 zu halten. Kohlendioxid kann in gewissen Mengen verwendet werden, die durch Vanadat-Anion geschaffene Selektivität zu steigern, wie dies in der US-Patentanmeldung Ser.-Nr. (D-14253) offengelegt wird.

Der Prozeß kann in Anwesenheit eines Lösungsmittel durchgeführt werden, welches den festen Trägerstoff, die elektropositiven komplexbildenden Stellen, das Metallat-Anion, Alkylenoxid oder Alkylenglykol nicht beeinträchtigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann als Chargenreaktion oder als Durchlaufprozeß vorgenommen werden. Herkömmlicherweise werden Hydrolyseprozesse zur Herstellung von Alkylenglykolen auf einer kontinuierlichen Grundlage vorgenommen, und die erfindungsgemäßen Verfahren können ähnlicherweise einer derartigen kontinuierlichen Gestaltung angepaßt werden. Bei derartigen Verfahren werden das Alkylenoxid und die Wasser-Reaktanten, die zuvor einander beigemischt wurden oder auch nicht, in einen Reaktor eingeleitet, der unter isothermalen, adiabatischen oder hybriden Bedingungen gehalten werden kann. Die Reaktionsteilnehmer können an einem Punkt in eine Reaktionszone eingeleitet werden, oder aber einer oder mehrere der Reaktionsteilnehmer können an verschiedenen Punkten eingeleitet werden.

Die Hydrolyse kann in einer oder mehreren Zonen auftreten, die sämtlich oder von denen nur einige den metallhaltigen festen Trägerstoff der vorliegenden Erfindung enthalten. Die Hydrolysereaktion ist exothermisch, wodurch die Temperatur der eintretenden Reaktanten und die Wärmeübertragungsfähigkeiten vom Reaktor die innerhalb eines Reaktors erreichten Temperaturen beeinflussen. Ähnlicherweise dienen die nicht in Reaktion gegangenen und überschüssigen Reaktionsteilnehmer sowie andere Bestandteile des Reaktionsmediums wie etwa Lösungsmittel als Wärmeabflüsse. Wird mehr als ein Reaktor eingesetzt oder wird ein Stufenreaktor eingesetzt, dann kann ein Teil bzw. die Gesamtheit des den folgenden Reaktor oder die folgende Stufe passierenden Materials gekühlt werden, um Wärme abzuführen oder die Temperatur zu steuern.

Konventionelle Hydrolyse-Reaktoren sind im wesentlichen adiabatisch und ermöglichen hohe Temperaturen zur Verdünnung von Wasser für die Gewinnung von zu erlangendem Alkylenglykol. Da es vom Standpunkt der Erhaltung der Stabilität der Metallat-Anion-Assoziation, der elektropositiven komplexbildenden Stellen und des Trägerstoffes aus günstig sein kann, können isothermische Reaktoren bevorzugt werden. Weil darüber die in einem isothermischen Reaktor genutzte konstante Temperatur über der Einlaßtemperatur zu einem adiabatischen Reaktor liegen kann, kann die Menge des erforderlichen Metallat-Anions geringer sein, als dies in einem adiabatischen Reaktor der Fall ist.

Generell wird die Reaktion über eine Zeitspanne hinweg durchgeführt, welche ausreicht, um zu gewährleisten, daß im wesentlichen das gesamte Alkylenoxid in Reaktion geht. Die zur Abwicklung der im wesentlichen vollständigen Reaktion erforderliche Zeit wird durch die anderen angewandten Bedingungen einschließlich Temperatur, Menge der vorliegenden Reaktionsteilnehmer und dergleichen bestimmt. Die Reaktion kann über sehr kurze Zeitspannen wie etwa Bruchteile von Sekunden hinweg, aber auch — wenn gewünscht — über Zeitspannen bis zu Stunden hinweg durchgeführt werden.

Das Alkylenglykol kann vom abfließenden Reaktionsmedium in jeder geeigneten Weise gewonnen werden. Im typischen Fall wird das Wasser in einer Reihe von Mehrstufenverdampfern beseitigt, und das Alkylenglykol wird des weiteren durch Vakuumdestillation raffiniert.

Die folgenden Ausführungsbeispiele sollen zum Verständnis der Erfindung beitragen, diese jedoch nicht einschränken. Sämtliche Prozentsätze und Anteile von Feststoffen beziehen sich auf Massebasis, und sämtliche Prozentsätze und Anteile von Flüssigkeiten und Gasen beziehen sich auf eine Volumenbasis, sofern diesbezüglich keine anderen Angaben gemacht werden.

Ausführungsbeispiel 1

Zu 100 g Amberlite IRA 904 starkem basischen Anionenaustauschharz mit quaternärer Ammonium-Funktionalität (20er bis 50er Maschenweite der US-Siebreihe, Chloridform, Austauschkapazität von 0,7 mÄq/ml naß) wurden 500 g 5,0 masseprozentiger wäßriger Natriummolybdat-Lösung zur Bildung eines Schlammes zugesetzt. Dieser Schlamm wurde bei Raumtemperatur eine halbe Stunde lang verrührt, worauf die flüssige Phase vom Harz dekantiert wurde. Nun wurden zusätzlich 500 g einer 5 masseprozentigen wäßrigen Natriummolybdat-Lösung zum Harz zugesetzt, und der resultierende Schlamm wurde in eine 2,54 cm (Innendurchmesser) × 50,8 cm — Ionenaustauschsäule aus Glas eingebracht. Eine Gesamtmenge von 2000 g einer 5,0 masseprozentigen wäßrigen Natriummolybdat-Lösung sowie anschließend 500 g einer 1 masseprozentigen wäßrigen Natriummolybdat-Lösung wurden durch das Harz durchgesetzt. Das von der Säule abfließende Medium wurde mittels Ionenchromatographie hinsichtlich seines Chloridgehaltes als eines Indikators für die Vollständigkeit des Austausches von Chlorid für Molybdat-Anion analysiert, wobei ein Gehalt von weniger als 1 pp Chlorid-Ion festgestellt wurde. Das Harz wurde gefiltert und fünfmal gewaschen, wobei pro Wäsche 200 ml Wasser verwendet wurden.

Ausführungsbeispiel 2

Zu 25,0 g DOWEX MSA-1 stark basischem Anionen-Austauschharz mit quaternärer Ammonium-Funktionalität (20er bis 50er Maschenweite, Chloridform, Austauschkapazität von 4,0 mÄq/g trocken) wurden 800 g 3,0 masseprozentiger wäßriger Natriummetavanadat-Lösung (NaVO_3) zwecks Bildung eines Schlammes zugesetzt. Nach zweistündigem Verrühren des Schlammes bei Raumtemperatur wurde die flüssige Phase dekantiert. Das Harz wurde zweimal mit 500 ml Wasser gewaschen. Das Harz wurde dann mit 200 g einer 3 masseprozentigen wäßrigen Natriummetavanadat-Lösung aufgeschlämmt und in eine 1,27 cm (Innendurchmesser) × 50,8 cm — Ionenaustauschsäule eingebracht. Durch die Säule wurde eine Gesamtmenge von 2000 g 3 masseprozentiger wäßriger Natriummetavanadat-Lösung sowie daran anschließend 2 l destilliertes Wasser durchgesetzt. Sodann wurde ein Liter heißes Wasser (50... 75°C) durch das Harz durchgesetzt. Das Harz wurde daran anschließend vakuumgefiltert. Folgende Analyseergebnisse wurden erzielt:

Elementanalyse Harz					
C %	H %	N %	V %	Na %	Cl %
48,04	7,11	4,45 (3,2 mÄq/g)	16,91 (3,3 mÄq/g)	0,09	0,02

Ausführungsbeispiel 3

Zu 160 g Dowex MSA-1 wurden zwecks Bildung eines Schlammes 300 ml Wasser zugesetzt. Dieser Schlamm wurde in eine 2,54 cm (Innendurchmesser) × 63,5 cm — Ionenaustauschsäule eingebracht. Durch die Säule wurden die folgenden Lösungen (in der angegebenen Reihenfolge) durchgesetzt.

1. 2 l warmer (etwa 50°C) wäßriger 0,1 Ma.-%iger Molybdänsäurelösung.
2. 2 l warmes (etwa 50°C) Wasser.
3. 1,2 l 1 Ma.-%iger wäßriger Natriumhydroxid-Lösung.
4. 1 l Wasser.
5. 2 l Wasser mit Gehalt von 4,0 Ma.-% Kaliummolybdat und 0,1 Ma.-% Molybdänsäure.
6. 4 l warme (50°C) 4,0 Ma.-%ige wäßrige Kaliummolybdat-Lösung.
7. 4 l warme (50°C) 2,0 Ma.-%ige Kaliummolybdat-Lösung, wäßrig.
8. 2 l warme (50°C) wäßrige 1,0 Ma.-%ige Kaliummolybdat-Lösung.
9. 2 l warme (50°C) wäßrige 0,5 Ma.-%ige Kaliummolybdat-Lösung.

Das Harz wurde sodann vakuumgefiltert.

In den folgenden Ausführungsbeispielen wurde die weiter unten beschriebene analytische Methode angewendet, um Alkylenglykol-Produkte in Proben des abfließenden Reaktionsmediums zu bestimmen. Die Proben wurden durch Zusetzung von etwa 2 Ma.-% 1,3-Butadiol als innerer Standard hergestellt. Ungefähr 50 Mikroliter dieses Gemisches wurden zu 1,0 ml Regisil-Silan, d. h. (BSTFA) N,N-Bis-Trimethylsilyltrifluoracetamid in einer Serumphiole zugesetzt und mindestens etwa 12 Stunden lang vermischt. Die Ma.-% Monoethylenglykol, Diethylenglykol und Triethylenglykol wurden mittels Standard-Dampfphasenchromatographie unter Einsatz eines Hewlett Packard 5880 Gaschromatographen bestimmt, der mit einer 4 m × 0,32 cm, (Außendurchmesser) Säule aus rostfreiem Stahl ausgerüstet war, welche ihrerseits mit 20 % OV-101 Methylsilikon stationäre Flüssigphase, getragen von Chromosorb W HP, Siebweite 80 ... 100, gepackt war. Die Selektivität gegenüber jedem Glykolbestandteil wird als der Quotient der Ma.-% des Subjekt-Glykols, dividiert durch die Summe der Ma.-% jeweils von Monoethylenglykol, Diethylenglykol und Triethylenglykol berechnet.

Ausführungsbeispiel 4

Etwa 10 g Amberlite IRA 904-Harz wurden in einer 5,0 Ma.-%igen wäßrigen Natriummolybdat-Lösung suspendiert. Das Harz wurde sodann in eine Glassäule (2,54 cm × 40,64 cm) überführt, wo zusätzliche Mengen an Molybdatlösung zwecks Eluierung etwaigen Chlorids zugesetzt wurden. Zwecks Entfernung von überschüssigem Molybdat wurde das Harz gewaschen. Zur Beseitigung von überschüssigem Wasser wurde das Harz dann zu einem Glasfiltertrichter überführt. Etwa 10,0 g dieses halbtrockenen Harzes und etwa 100,0 g deionisiertes Wasser wurden in einen verrührten Autoklaven (300 cm³) aus rostfreiem Stahl eingebracht, worauf der Autoklav mit Stickstoff gespült wurde, sodann wurden 10,2 g Ethylenoxid bei etwa 4 atm zugesetzt, worauf mit 800 U/min verrührt wurde. Die Autoklavtemperatur wurde von etwa 25°C (Raumtemperatur) auf etwa 120°C erhöht und etwa 1,5 h lang bei dieser Temperatur gehalten, worauf allmählich abgekühlt wurde. Nahezu drei Stunden nach dem Erreichen der Temperatur von 120°C betrug die Temperatur etwa 71°C. Während des Prozesses stieg der Druck, von den ursprünglichen 4 atm auf etwa 6,6 atm bei erstmaligem Erreichen der 120°C-Temperatur und fiel dann auf etwa 4,5 atm an jenem Punkt, an dem das Abkühlen begann. Der Autoklav wurde abgelassen und mit destilliertem Wasser gewaschen. Etwa 4,1 g Feststoffe wurden entfernt. Bei der Analyse ergab sich eine etwa 94%ige Selektivität gegenüber Monoethylenglykol (etwa 100%ige Umwandlung von Ethylenoxid).

Ausführungsbeispiele 5 bis 16

Diese Experimente wurden in einem U-förmigen Reaktor aus rostfreiem Stahl mit einem Außendurchmesser von 0,95 cm durchgeführt. Generell wurde der Reaktor von beiden Enden her mit dem gewünschten Volumen an Harz in Gestalt eines Schlammes in Wasser beschickt. Das Volumen des dem Reaktor zugesetzten Naßharzes wie auch die Reaktorlänge sind in Tabelle 1 aufgeführt. Das Harz wurde durch Fritten aus rostfreiem Stahl an Ort und Stelle gehalten, die an jedem Bettende eingelegt wurden. Kühlwasser (5°C) und Ethylenoxid (sowie Alaklimetallat, wenn verwendet) wurden in einen Speisetank (Innenvolumen 900 cm³) eingebracht und mit Stickstoff unter einem Druck von etwa 2,7 atm absolut gehalten. 0,16 cm starkes rostfreies Rohr führte die Reaktionsteilnehmer vom Speisetank zum Reaktor und die Produkte vom Reaktor zum Produkt-Aufnahmegefäß. Ein Gegendruckregler wurde verwendet, um den Systemdruck bei etwa 13 Atmosphären (Stickstoff) zu halten. Der Reaktantenstrom zum Reaktor wurde durch eine Doppelkolben-Hochdruckflüssigchromatographie-Pumpe gesteuert. Die Reaktionsprodukte wurden auf Umgebungstemperatur gekühlt, indem eine schleifenförmige Sektion der Reaktor-Ausgangsleitung in ein Wasserbad eingetaucht wurde. Der U-förmige Reaktor wurde (im typischen Fall nur bis zum Harzpegel im Reaktor) in ein verrührtes Ölbad mit konstanter Temperatur getaucht.

Die Alkylenoxid-Umwandlung betrug — sofern nicht anders angegeben — im wesentlichen 100%, und die Monoalkylenglykol-Selektivitäten entsprachen den in Tabelle 1 angegebenen Werten. Die Anionenaustauschharz-Katalysatoren wurden unter Verwendung von wäßrigen Lösungen des bezeichneten Alkalimetall-Metallats hergestellt. In allen Fällen lag die Chloridkonzentration des Waschabwassers nach dem Austausch mit dem Metallat-Anion unter etwa 5 ppm, wie mittels Ionenchromatographie festgestellt wurde. Die allgemeine Vorgehensweise bestand darin, das Harz in einer wäßrigen Lösung des Metallats (etwa 5 Ma.-%) bei Raumtemperatur unter Verrühren über etwa eine halbe Stunde hinweg zu suspendieren, zu waschen und dann den Kontakt mit dem Metallat zu wiederholen, indem eine wäßrige Lösung des Metallats durch eine mit dem Harz gepackte Glassäule eluiert wurde, bis das Chlorid scheinbar vollständig ausgetauscht war. Das Harz wurde sodann gründlich mit Wasser gewaschen.

Tabelle 1

Ausführungs- bspl. Nr.	REAKTANTENLÖSUNG				Naß- harz- volu- men im Reaktor (cm ³)	Unge- fähre Reak- tor- länge (cm)	Durch- fluß- rate ml/ min	Reak- tions- tempe- ratur °C	Mono- alkylen- glykol- selek- tivität, %	Bemer- kungen
	Alky- len- oxid/ Ma.-%	Was- ser Ma.-%	Alkali- metallat/ ppm Masse	Harztyp/ aufgebrachtes Metallat						
5	EO/9,1	90,9	Kein	Amberlite 904/ WO ₄ ⁻²	20	43	0,5	130	96,7	Harz wie in Ausführungs- beispiel 1 hergestellt, außer daß anstelle von Natriummolybdat Natri- umwolframat verwendet wurde.
6	EO/9,1	90,9	Kein	DOWEX MSA-I/ MoO ₄ ⁻²	20	43	1,5	130	98,7	Es wurden keine Haupt- Nebenprodukte nachge- wiesen. Im Produkt wur- den weniger als 30 ppm ausgewaschenes Molyb- dat festgestellt. Herge- stellt wie in Ausfüh- rungsbeispiel 2, außer daß anstelle von Natri- ummetavanadat Natri- ummolybdat verwendet wurde.
7	EO/12,5	87,5	Kein	DOWEX MSA-I/ VO ₃ ⁻¹	11,5	25	2,75	120	—	Harz wie in Ausführungs- beispiel 2 hergestellt. EO-Umwandlung betrug 59,6%.
Ver- gleich	EO/12,5	87,5	Kein	20er...50er Siebgröße Glasperlen/kein	11,5	25	2,25	120	—	EO-Umwandlung betrug 10,5%.
8	EO/12,5	87,5	Kein	DOWEX MSA-I/ VO ₃ ⁻¹	11,5	25	0,8	130	97,9	Harz wie in Ausführungs- beispiel 2 hergestellt.
9	EO/12,5	87,5	Kein	DOWEX MSA-I/ WO ₄ ⁻²	11,5	25	0,8	130	97,5	Harz wie in Ausführungs- beispiel 5 hergestellt.
10	PO/12,5	87,5	Kein	DOWEX MSA-I/ MoO ₄ ⁻²	11,5	25	0,5	130	99,0	Harz wie in Ausführungs- beispiel 1 hergestellt.
11	EO/12,5	87,5	Kein	DOWEX MSA-I/ MoO ₄ ⁻²	11,5	25	1,0	130	98,2	Eintragmasse mit CO ₂ gesättigt, da der Ein- speistank anstelle mit Stickstoff mit CO ₂ unter Druck gesetzt wurde.
12	EO/9,2	90,8	Na ₂ MoO ₄ /6	DOWEX MSA-I/ MoO ₄ ⁻²	15	33	1,0	146	98,4	Harz wie in Ausführungs- beispiel 1 hergestellt.
13	EO/10,1	89,9	Na ₂ MoO ₄ /140	DOWEX MSA-I/ MoO ₄ ⁻²	15	33	0,72	152	96,7	Harz wie in Ausführungs- beispiel 1 hergestellt.
14	EO/7,7	92,3	Na ₂ WO ₄ /102	DOWEX MSA-I/ WO ₄ ⁻²	19,5	43	1,0	131	98,2	Harz wie in Ausführungs- beispiel 5 hergestellt.
15 (Ver- gleichs- weise)	EO/12,5	87,5	Kein	DOWEX MSA-I/ V ₂ O ₇ ⁻⁴	14,5	33	1,00	121	97,9	Harz wie in Ausführungs- beispiel 2 hergestellt, außer daß anstelle von Natriummetavanadat Natriumpyrovanadat verwendet wurde.
16	EO/20,0	80,0	Na ₂ WO ₄ /170	DOWEX MSA-I/ WO ₄ ⁻²	19,5	43	0,80	135	94,1	Harz wie in Ausführungs- beispiel 5 hergestellt.

EO = Ethylenoxid; PO = Propylenoxi

Ausführungsbeispiele 17 bis 33

Die Ausführungsbeispiele 17 bis 36 veranschaulichen verschiedene Vorgehensweisen, die bei der Herstellung von Harzen in Assoziation mit Metallat-Anionen angewendet werden können. Für einige dieser Ausführungsbeispiele werden die Molybdat-Salze von Lithium, Natrium, Kalium und Ammonium in wäßriger Lösung dadurch hergestellt, daß eine Suspension von

Molybdäntrioxid in Wasser (Umgebungstemperatur) angefertigt und die Suspension unter Verrühren mit dem Hydroxid des gewünschten Kations in einer Menge behandelt wird, welche ausreicht, um die Umwandlung auf einer stöchiometrischen Basis gegenüber dem Molybdätsalz zu vollenden. Im typischen Fall wird das Verrühren fortzusetzen sein, bis der pH-Wert der wäßrigen Lösung für eine Zeitspannung von mehreren Minuten konstant bleibt. Bleiben Feststoff in der wäßrigen Lösung zurück oder liegt der pH-Wert der wäßrigen Lösung unter 7, dann können aliquote Mengen einer Kationenhydroxid-Lösung zugesetzt werden, bis sich der pH-Wert der wäßrigen Lösung zwischen 7 und 8 stabilisiert. Im Falle der Herstellung des Ammoniumsalzes wird das Ammoniumhydroxid als eine wäßrige Lösung (etwa 0,7 molares Ammoniumhydroxid) zugesetzt. Die folgende Tabelle identifiziert molybdathaltige Lösungen.

Tabelle II

Lösung	Hydroxid-Reaktant		Molybdäntrioxid-Menge	Wasser, Anfängliche Menge
	Art	Anfängliche Menge		
A	LiOH	13,75 g	41,4 g	945 g
B	NaOH	19,47 g	34,91	945 g
C	KOH	23,56 g	30,22 g	945 g
D	NH ₄ OH	729 ml	36,73 g	235 ml

Die Herstellung der Harze erfolgt generell dadurch, daß das Harz zwecks Behandlung mit einer wäßrigen Metallat-Anion enthaltenden Lösung in eine Glassäule (5 × 100 cm) eingebracht wird. Die folgenden Harze dienen der Veranschaulichung;

Harz I DOWEX 1-X8—Anionenaustauschharz, 40...60er Siebweite, ein stark basisches Harz mit quaternärer Ammonium-Funktionalität, Chlorid-Form, gelartig, Austauschkapazität etwa 3,5 mÄq/g Trockenharz.

Harz II DOWEX 3, Anionenaustauschharz, ein schwach basisches Harz mit tertiärer Amin-Funktionalität, gelartig, Austauschkapazität etwa 6,0 mÄq/g Trockenharz, mit HCl behandelt.

Harz III Amberlite IRA-410 CP, Anionen-Austauschharz, ein stark basisches Harz mit Dimethyl-Ethanolamin-Funktionalität, Chloridform, gelartig, Austauschkapazität etwa 1,3 mÄq/g Naßharz.

Als generelles Verfahren kann das Harz in einem Glas-Rundkolben (500 ml) mit siedendem Wasser (etwa 200 ml) etwa eine Stunde lang durch Verrühren behandelt werden, worauf es in eine Glassäule (5 × 100 cm) überführt wird. Die Säule kann von außen mit Dampf beheizt werden, so daß der Säuleninhalt eine Temperatur von etwa 100°C haben dürfte. In diesen veranschaulichenden Beispielen hat das Harz entweder eine Temperatur von etwa 100°C oder es weist Umgebungstemperatur (18...24°C) auf. Das Harz wird dann mit etwa 500 ml einer 6 N wäßrigen Salzsäurelösung behandelt. In allen Fällen beinhaltet die Behandlung (Wäsche) das Durchsetzen der Lösung per Schwerkraft durch das Harzbett bei einer Rate von etwa fünf Milliliter pro Minute. Das Säurewaschung folgt im typischen Fall eine Wäsche mit etwa 200 ml Wasser, danach mit etwa 500 ml wäßriger 6 N Natriumhydroxid-Lösung, dann mit etwa 500 ml der Salzsäure-Lösung sowie abschließend mit etwa 200 ml Wasser.

Ein behandeltes Harz kann dann in der gleichen Weise mit einer Metallat-Anion enthaltenden Lösung gemäß obiger Beschreibung in Berührung gebracht und anschließend mit etwa 200 ml Wasser gewaschen werden. Die Ausführungsbeispiele sind in der folgenden Tabelle III zusammengefaßt.

Tabelle III

Ausführungs- bspl. Nr.	Harz	Harz- menge Gramm	Lösung	Erwärmte Glassäule	Bemerkungen
17	I	50	A	Ja	
18	I	50	A	Nein	
19	I	50	B	Ja	
20	I	50	B	Nein	
21	I	50	C	Ja	
22	I	50	C	Nein	
23	I	50	D	Ja	
24	I	50	D	Nein	
25	I	100			a
26	I	20			b
27	I	20			c
28	I	100			d
29	I	100		Nein	e
30	II	52			f
31	III	50		Nein	
32	III	50		Nein	g
33	III	50		Nein	h

- a. Anstelle der oben dargelegten Vorgehensweise wird das metallhaltige Harz dadurch hergestellt, daß etwa 100 g Harz in einen verrührten 500-ml-Glaskolben eingebracht werden, der etwa 200 g Wasser und etwa 20 g Ammoniumparamolybdat-Tetrahydrat $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ enthält. Dem Kolben wird konzentriertes Ammoniumhydroxid zugesetzt, um einen pH-Wert von 7 zu erreichen. Das Gemisch wird etwa eine Stunde lang verrührt, worauf die Flüssigkeit dekantiert wird. Das Harz wird in ähnlicher Weise zweimal behandelt.
 - b. Anstelle der oben dargelegten Vorgehensweise wird eine Lösung von 16,8 g Natriummolybdat $(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$ in etwa 250 ml Wasser hergestellt und tropfenweise (etwa 20 Tropfen pro Minute) durch das in der Glassäule befindliche Harz durchgesetzt. Daran anschließend wird das Harz mit etwa einem Liter Wasser gewaschen.
 - c. Anstelle der oben dargelegten Vorgehensweise werden etwa 20 g Harz in die Säule plaziert, mit einer Lösung von etwa 5 g Natriumhydroxid in etwa 200 g Wasser behandelt und anschließend mit etwa 300 g Wasser gewaschen. Danach wird eine Lösung von etwa 10 g $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}$ in etwa 300 g Wasser über das Harz geleitet. Als abschließende Wäsche werden etwa 300 ml Wasser verwendet.
 - d. Die in Anmerkung a angegebene Vorgehensweise wird angewendet, wobei allerdings dem Gemisch kein konzentriertes Ammoniumhydroxid zugesetzt wird.
 - e. Die Metallat enthaltende Lösung wird hergestellt, indem etwa 100 g Ammoniumparamolybdat und 10 g Molybdäntrioxid eine halbe Stunde lang in etwa 2 kg Wasser verrührt werden, worauf die Lösung zwecks Entfernung von Feststoffen filtriert wird.
 - f. Anstelle der oben dargelegten Vorgehensweise wurde das Harz in kochendem Wasser etwa eine Stunde lang erhitzt, sodann abgekühlt, in die Glassäule eingebracht und dann mit vier Bettvolumen Wasser, anschließend mit etwa 500 ml wäßriger 0,1 N Salzsäure-Lösung, anschließend mit 500 ml wäßriger 0,1 N Ammoniumhydroxid-Lösung, dann mit 500 ml Wasser und abschließend mit 200 ml der Salzsäure-Lösung gewaschen. Das Harz wird dann in der normalen Weise mit der Lösung D behandelt.
 - g. Die verwendete Metallat enthaltende Lösung besteht aus etwa 50 g Natriumwolframat (Na_2WO_4) in etwa 500 ml Wasser.
 - h. Die verwendete Metallat enthaltende Lösung besteht aus etwa 50 g Natriummolybdat $(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$ in etwa 500 ml Wasser. Die hergestellten Harze befinden sich in der Hydrolyse von Ethylenoxid zu Ethylenglykol, wobei die in Ausführungsbeispiel 5 beschriebene Versuchsausrüstung eingesetzt werden kann. Sämtliche der hergestellten Metallat-Anion enthaltenden Harze zeigen gesteigerte Selektivitäten gegenüber Monoethylenglykol.
- Ein Poly-4-vinylpyridin-Harz wird etwa eine Stunde lang bei 50°C bis 60°C mit Ammoniumparamolybdat (etwa 10 Ma.-%ige wäßrige Lösung) in Kontakt gebracht, mit Wasser gewaschen und erneut mit der molybdathaltigen Lösung in Berührung gebracht. Die Lösung wurde auf einen pH-Wert von etwa 7 bis 8 eingestellt und nach einer Stunde erneut mit destilliertem Wasser gewaschen. Wird das Harz für die Hydrolyse von Ethylenoxid verwendet (zwei Masseanteile Wasser zu einem Masseanteil Ethylenoxid), so resultiert dies in einer geringeren Selektivität gegenüber Monoethylenglykol, als dies erreichbar ist, wenn kein Harz eingesetzt wird. Dies wird als Beweis dafür angesehen, daß das Harz nicht inert ist.

Ausführungsbeispiele 34 bis 47

Für die Hydrolyse von Ethylenoxid wird eine Apparatur verwendet, die der in Verbindung mit den Ausführungsbeispielen 5 bis 16 beschriebenen ähnelt, wobei Harze verwendet werden, die den in Übereinstimmung mit der vorstehenden Gruppe von Ausführungsbeispielen hergestellten Harzen ähneln. In jedem Ausführungsbeispiel werden etwa 14 g (nasses) Harz dem Reaktor beigegeben. Die Details sind in Tabelle IV zusammengefaßt.

Tabelle IV

Ausführungs- beispiel	Harz (Ausfüh- rungs- beispiel)	Masseverhält- nis von Wasser zu Ethylenoxid	Durchflußmenge der Reaktanten- lösung (ml/min)	Bad- Tempe- ratur, °C	Selektivität gegenüber Monoethylen- glykol, %
34	19	2:1	0,5	110	97
35	32	2:1	0,5	160	94
36	20	4:1	1,0	140	98
37	17	4:1	1,0	140	98
38	21	4:1	1,0	140	98
39	25	6:1	1,15	115	99
40	24	10:1	1,0	100	99
41	24	10:1	0,5	130	99
42	24	2:1	1,0	130	97
43	27	2:1	0,4	105	70
44	23	1:1	0,4	120	79
45	30	2:1	0,5	130	83
46	33	2:1	0,5	140	89
47	29	2:1	0,5	110	72

Ausführungsbeispiel 48 (Vergleichsbeispiel)

Ungefähr 14,7g chlormethyliertes Styren-Divinyl-Benzen-Kopolymer (20% vernetzt) wurden in einen 40ml Toluol und etwa 8g Dimethylphenylphosphin enthaltenden Glaskolben eingebracht. Das Gemisch wurde etwa 20 min lang bei Raumtemperatur (etwa 20...22°C) verrührt und dann unter Verrühren etwa eine Stunde lang auf 70°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Flüssigkeit dekantiert, und das Polymer wurde nacheinander mit 50-ml-Aliquoten von Toluol, Isopropanol, Ethanol, Methanol und Wasser gewaschen. Dann wurden dem Polymer etwa 100 ml Wasser zugesetzt, worauf das Gemisch zum Kochen gebracht, abgekühlt und etwa 15h lang stehengelassen wurde. Ein P^{31} -kernmagnetisches Resonanzspektrum des feuchten Polymers zeigte eine Resonanz bei 24,2ppm feldabwärts von H_3PO_4 an, was der Erwartung hinsichtlich eines Phosphoniumsalzes entspricht. Dieses Polymer wird als Polymer A bezeichnet.

Polymer A wurde in ein gepacktes Bett plziert, und etwa zwei Liter einer etwa 100g Natriummolybdat enthaltenden wäßrigen Lösung wurden bei Raumtemperatur langsam durch das Bett durchgesetzt. Das Bett wurde mit Wasser gewaschen, um das Polymer B zu liefern.

Polymer A und B wurden in einer ähnlichen Apparatur verwendet, wie sie im Zusammenhang mit den Ausführungsbeispielen 5 bis 16 für die Hydrolyse von Ethylenoxid beschrieben wurde, wobei eine Badtemperatur von etwa 112°C, ein Hydrolyse-Verhältnis von zwei Masseanteilen Wasser pro Anteil Ethylenoxid bei einer Flüssigkeits-Durchflußmenge von etwa 0,5 ml/min angewendet und etwa 14g Polymer eingesetzt wurden. Mit jedem der Polymere A und B betrug die Selektivität gegenüber Monoethylenglykol etwa 71 %. Das Ausbleiben einer gesteigerten Selektivität mag auf das in hohem Maße vernetzt Polymer und die das Molybdat-Anion absorbierende quaternäre Phosphonium-Gruppe oder die Schwierigkeit zurückzuführen sein, das Molybdat-Anion mit den funktionalen Stellen zu assoziieren.

Ausführungsbeispiel 49

DOWEX 1-X8 wurde in einer wäßrigen Lösung verrührt, welche 10 Ma.-% Paraammoniummolybdat ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$) enthält. Dieser Vorgang wurde zweimal durchgeführt. Das Harz wurde dann mit Wasser gewaschen, um das restliche Paraammoniummolybdat zu entfernen, worauf der pH-Wert mit Ammoniumhydroxid auf etwa 7 eingestellt wurde. Das Harz wurde dazu verwendet, Ethylenoxid und Cyclohexenoxid zu hydrolysieren. Das Harz wurde mit einer wäßrigen Lösung von Cyclohexenoxid bei etwa 100°C in Berührung gebracht, und das Cyclohexenoxid wurde zu 1,2-Cyclohexandiol hydrolysiert.

Ein verrührter Autoklav gemäß Beschreibung in Ausführungsbeispiel 4 wurde mit dem Harz sowie mit Wasser und Ethylenoxid beschickt, wobei das Masseverhältnis von Wasser zu Ethylenoxid etwa 2:1 betrug. Der Autoklav wurde bei einer Temperatur von etwa 100°C gehalten, und das Ethylenoxid wurde hydrolysiert. Die Selektivität gegenüber Monoethylenglykol betrug etwa 90 %.

Ausführungsbeispiel 50

In ein Glasgefäß wurden 400g einer wäßrigen Lösung (etwa 15 Ma.-%) von Cat-Floc T-1-Polymer mit einer durchschnittlichen relativen Molekülmasse von etwa 300 000 sowie heterozyklischer Stickstoff eingebracht, wobei es sich um eine quaternäre Ammoniumgruppe in Verbindung mit Chlorid-Anion handelte. Der Lösung wurden etwa 1 600 ml Wasser sowie anschließend etwa 80 ml nasses DOWEX MSC-1 kationisches Austauschharz mit sulfonischer Funktionalität zugesetzt. Das Gemisch wurde bei einer Temperatur von etwa 50°C über Nacht verrührt. Die Flüssigkeit wurde dekantiert, worauf 1 200 ml Wasser und 400g der Cat-Floc T-1-Polymer enthaltenden wäßrigen Lösung zugesetzt wurden. Das Gemisch wurde verrührt, während es ungefähr fünf Stunden lang auf etwa 70...80°C erhitzt wurde. Die Flüssigkeit wurde dekantiert, und mit 1 200 ml Wasser wurde eine weitere Mischung gebildet und unter Verrühren fünf Stunden lang auf etwa 70...80°C erhitzt. Die Flüssigkeit wurde dekantiert, und das feste Harz wurde zweimal mit 500 ml Wasser gewaschen.

Das Metallat wurde in das Harz durch Aufschlännen in etwa einem Liter einer etwa 5 Ma.-% Natriummolybdat enthaltenden wäßrigen Lösung inkorporiert. Dieser Schlamm wurde unter Verrühren 3h lang auf etwa 50°C erwärmt. Die Flüssigkeit wurde dekantiert, und dieser Aufschlammungsprozeß wurde zwei weitere Male durchgeführt. Nach dem Dekantieren der Flüssigkeit wurde das Harz in eine Glassäule (etwa 2,5cm Durchmesser) eingebracht, worauf etwa 1,5l einer 3 Ma.-% Natriummolybdat enthaltenden wäßrigen Lösung bei einer verhältnismäßig niedrigen Durchflußmenge (in der Nähe von 5 ml/min) durch die Säule gepumpt wurden.

Das Harz wurde für die Hydrolyse von Ethylenoxid unter Verwendung einer Apparatur eingesetzt, wie sie unter Bezug auf die Ausführungsbeispiele 5 bis 16 beschrieben wurde. Die Reaktorlänge mit dem lose gepackten Harz betrug etwa 33cm. Um ein Verstopfen der Fritten zu verhindern, wurde zwischen das Harzbett und jede der Fritten Glaswolle gepackt. Die zum Speisen des Reaktors verwendete Lösung enthielt etwa 1 800g Wasser, 180g Ethylenoxid und etwa 0,6g Natriummolybdat. Die Einspeisrate wurde von etwa 0,2 bis 1,0 ml/min variiert. Der Reaktor wurde bei etwa 125°C und der Druck bei etwa 14atm gehalten. Bei einer Einspeisrate von etwa 0,2 ml/min war die Umwandlung von Ethylenoxid im wesentlichen vollständig; das Produkt wurde hinsichtlich Selektivität gegenüber Monoethylenglykol analysiert, wobei sich eine Selektivität von etwa 93 % ergab.

Ausführungsbeispiel 51

Etwa 50g Davison 59 Kieselgel (etwa 8...20er Siebweite der US-Siebreihe), wurden einem 500-ml-Erlenmeyer-Glaskolben zugesetzt, worauf 253g einer Lösung von 2 Masseanteilen konzentrierter Salzsäure zu einem Masseanteil Wasser zugesetzt wurden. Dem Kolben wurde ein Kühler (wassergekühlt) aufgesetzt. Die Lösung wurde 3h lang unter Rückflußbedingungen gekocht, und die Flüssigkeit wurde dekantiert. Die Feststoffe wurden dreimal mit Wasser gewaschen und in eine Glassäule mit

einem Durchmesser von etwa 2,5 cm sowie einer Länge von etwa 70 cm plziert. Sodann wurde Wasser durch das Kieselgel-Bett gepumpt, der pH-Wert im Bereich von etwa 6 bis 7 lag (ungefähr 4 l Wasser). Der Säule wurden etwa 500 ml Methanol zugeführt, um das Kieselgel zu dehydratisieren, worauf die Feststoffe zurückgewonnen wurden, dabei aber mit Methanol bedeckt blieben. Das säureaktivierte Kieselgel wurde vom Methanol durch Dekantieren separiert und mit 300 ml Toluol in einen zuvor getrockneten 500-ml-Rundkolben eingebracht. Der Kolben wurde mit Stickstoff gespült, mit einem Kondensator versehen und bis zum Rückfluß erhitzt. Etwa 35 ml Überkopfprodukt (als Flüssigkeit) wurde gewonnen. Das Gemisch wurde auf etwa 60°C abgekühlt und mit 8,6 g (N,N-Dimethyl-3-amino)propyl-trimethoxysilan tropfenweise versetzt. Die Lösung wurde dann über Nacht unter Rückflußbedingungen erhitzt, wobei etwa 10 ml Überkopfmaterial gesammelt wurden. Nach dem Abkühlen auf etwa 60°C wurden weitere 8 g des Silans tropfenweise zugesetzt, worauf die Lösung 4 h lang rückflußerhitzt und dann auf etwa 60°C gekühlt wurde. Sodann wurde etwa 1 ml Wasser zugesetzt, und wieder wurde die Lösung über Nacht rückflußerhitzt. Nach Abkühlung auf etwa 60°C wurden etwa 5 g des Siloxans zugesetzt, worauf die Lösung etwa 4 h lang rückflußerhitzt wurde. Nach Abkühlung auf etwa 60°C wurde 1 ml Wasser zugesetzt, und die Lösung wurde über Nacht rückflußerhitzt. Sodann wurde die Lösung gekühlt und zwecks Rückgewinnung der Feststoffe filtriert, worauf die Feststoffe etwa 1 h lang bei 150°C getrocknet wurden. Die Analyse zeigte, daß das Kieselgel etwa 1,21 mÄq/g an Amin-Stellen aufwies.

Ungefähr 30 g des Kieselgels mit den Amin-Stellen wurden mit etwa 100 ml 1,2-Dimethoxyethan in einen Rundkolben mit Rührwerk eingebracht. Diesem Gemisch wurden 15 ml einer zuvor hergestellten, 10 ml Iodomethan und 5 ml 1,2-Dimethoxyethan enthaltenden Lösung zugesetzt. Das Gemisch wurde über Nacht stehengelassen, worauf unter Verrühren weitere 5 ml Iodomethan zugesetzt und das Gemisch auf etwa 60°C erhitzt wurde. Es wurde danach abgekühlt, und die Feststoffe wurden durch Filtration gewonnen sowie mit Wasser gewaschen. Die gewaschenen Feststoffe wurden in eine Glassäule mit einem Durchmesser von etwa 2,5 cm und einer Länge von etwa 45 cm plziert.

Etwa 2 l einer etwa 60 g Natriummolybdat enthaltenden wäßrigen Lösung wurden langsam (etwa 3...5 ml/min) bei einer Temperatur von etwa 80°C durch die Säule gepumpt. Die Feststoffe wurden erneut gewaschen und dann vakuumgetrocknet. Die Elementanalyse zeigte, daß die Feststoffe etwa 1,46% Molybdän enthielten.

Dieses Material wurde für die Hydrolyse von Ethylenoxid verwendet, wobei eine Apparatur eingesetzt wurde, wie sie in den Ausführungsbeispielen 5 bis 16 beschrieben worden ist. Die Reaktorlänge mit dem darin lose gepackten Harz betrug etwa 33 cm. Zwischen das Bett und die Fritten wurde Glaswolle eingelegt. Die für die Hydrolyse verwendete Lösung enthielt etwa 1800 ml Wasser, etwa 180 ml Ethylenoxid und etwa 0,25 g Natriummolybdat. Die Einspeiserate wurde zwischen etwa 1,0 und 0,5 ml/min variiert. Der Reaktor wurde unter einem Druck von etwa 14 atm bei etwa 125°C gehalten. Bei einem Durchsatz von etwa 0,5 ml/min war die Umwandlung von Ethylenoxid im wesentlichen vollständig, und die Selektivität gegenüber Monoethylenglykol betrug etwa 95%. Nach etwa anderthalb Tagen steigerte sich der Druck, und der Reaktor wurde stillgelegt. Das Feststoffbett hatte sich verfestigt, Feingut war zu erkennen.

Ausführungsbeispiel 52

In einen Erlenmeyerkolben wurden etwa 75 g 20 Ma.-%iger wäßriger Lösung von Cat-Floc T-1 (Handelsname) — Polymer und etwa 100 g Ludox HS-40 kolloidales Silikamaterial eingebracht. Unverzüglich bildete sich ein Niederschlag. Der Schlamm wurde unter Verrühren 2 h lang auf etwa 70...80°C erhitzt. Die Flüssigkeit wurde dann dekantiert, zwecks Bildung eines weiteren Schlammes wurde Wasser zugesetzt, und dieser Schlamm wurde auf etwa 70...80°C erhitzt. Diese Vorgehensweise wurde mehrmals wiederholt. Sodann wurden die Feststoffe erneut in Wasser aufgeschlämmt, und der pH-Wert wurde mit Molybdänsäure auf etwa 7 eingestellt. Die Lösung wurde erneut für 30 h auf etwa 60...80°C erhitzt.

Der Feststoff wurde durch Filtration zurückgewonnen und in eine Glassäule (etwa 2,5 cm Durchmesser) plziert, worauf eine verdünnte wäßrige Natriummolybdat-Lösung durch die Säule durchgesezt wurde, bis tatsächlich kein Chlorid mehr im Eluat nachzuweisen war.

Die Feststoffe wurden dann zurückgewonnen und für die Hydrolyse von Ethylenoxid unter Einsatz einer Apparatur verwendet, wie sie in bezug auf die Ausführungsbeispiele 5 bis 16 bereits beschrieben worden ist. Etwa 6,6 g der (trockenen) Feststoffe wurden lose in einen Reaktor von etwa 25 cm Länge gepackt. Zwecks Austreibung der Luft wurde Wasser durch den Reaktor gepumpt und Glaswolle zwischen die Feststoffe und die Fritten gepackt. Das zu verwendende Speisegemisch enthielt etwa 1800 ml Wasser, etwa 180 ml Ethylenoxid und etwa 0,25 g Natriummolybdat. Der Durchsatz wurde von etwa 0,3 bis 1,0 ml/min variiert. Die Reaktortemperatur wurde bei etwa 125°C bei einem Druck von etwa 14 atm gehalten. Bei einer Einspeiserate von etwa 0,33 ml/min war die Umwandlung von Ethylenoxid im wesentlichen komplett, und die Selektivität gegenüber Monoethylenglykol betrug etwa 95 bis 96%. Nach Anstieg der Temperatur auf etwa 140°C bei einer Einspeiserate von etwa 0,5 ml/min blieb die Umwandlung im wesentlichen vollständig, wohingegen der Druck stieg und die Selektivität etwa 94% betrug. Der Reaktor wurde stillgelegt, wobei sich bei der Inspektion die Fritte an der Auslaßseite des Reaktors als verstopft erwies.

Ausführungsbeispiel 53 (Vergleichsbeispiel)

Einem 1000-ml-Erlenmeyerkolben wurden etwa 800 ml Wasser und 40 g Natriummolybdat sowie anschließend etwa 30 g Bio-Rad HZO-1 anorganische Ionenaustauschkristalle (etwa 50...100er Siebgröße der US-Siebreihe) zugesetzt. Der resultierende Schlamm wurde etwa 4 h lang verrührt, die Flüssigkeit wurde dekantiert und die Feststoffe wurden in einer Lösung (etwa 40 g/l) von Natriummolybdat in Wasser erneut aufgeschlämmt. Nach etwa zweistündigem Verrühren wurde die Flüssigkeit dekantiert, und die Feststoffe wurden in einer Lösung (etwa 20 g/l) von Natriummolybdat in Wasser erneut aufgeschlämmt. Diese Prozedur wurde erneut wiederholt, wobei allerdings eine etwa 10 g pro Liter Natriummolybdat enthaltende Lösung verwendet wurde. Die Feststoffe wurden dann durch Filtration zurückgewonnen und getrocknet.

Die Feststoffe wurden zur Hydrolyse von Ethylenoxid verwendet, wobei eine Apparatur eingesetzt wurde, wie sie in bezug auf die Ausführungsbeispiele 5 bis 16 bereits beschrieben worden ist. Der Reaktor war etwa 12 cm lang und mit den Kristallen lose gepackt. Zwischen das Bett und jede der Fritten wurde Glaswolle eingelegt. Die Lösung zum Speisen des Reaktors enthielt etwa 900 g Wasser, 90,3 g Ethylenoxid und 0,125 g Natriummolybdat. Die Einspeiserate zum Reaktor betrug etwa 0,5 ml/min. Der Reaktor wurde bei etwa 130°C und 14 Atmosphären absolut gehalten. Die Selektivität gegenüber Monoethylenglykol betrug etwa 88%. was anzeigt, daß das anorganische Anionenaustauschmaterial nicht inert ist.