



PATENTSCHRIFT 150 744

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 150 744 (44) 16.09.81 Int. Cl.³ 3(51) C 07 C 179/08
C 07 C 179/053
(21) WP C 07 C / 220 164 (22) 02.04.80

(71) siehe (72)

(72) Wobst, Sigurd, Dipl.-Chem.; Heinze, Gerd, Dipl.-Ing., DD

(73) siehe (72)

(74) Rudolf Weihmann, VEB Eilenburger Chemie-Werk,
7280 Eilenburg, Ziegelstraße 2

(54) Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von
Cycloalkylhydroperoxiden

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Gemischen aus cycloaliphatischen und/oder alkylsubstituierten cycloaliphatischen Ketonhydroperoxiden mit Phlegmatisierungsmitteln, die als Polymerisationsinitiatoren für ungesättigte Polyesterharze eingesetzt werden. Es wird eine gefahrlose Methode bei gegenüber bisherigen Verfahren wesentlich höherer Raum-Zeit-Ausbeute damit angegeben, daß die Umsetzung in bestimmten pH-Bereichen kurzzeitig innerhalb 1 bis 10 min bei Temperaturen oberhalb des exothermen Zersetzungspunktes der Peroxide bei Temperaturen von 333 bis 358 K erfolgt und anschließend das Reaktionsgemisch sofort auf Temperaturen unterhalb des exothermen Zersetzungspunktes abgekühlt wird. Die Reaktion geschieht in einer äquivalenten 2- bis 5stufigen Reaktionskesselkaskade mit sicherer Entgasung bei Temperierung mit einem im Gleichstrom fließenden Temperiermittel und bei einer zusätzlichen Stabilisierung des Reaktionsgemisches mit Dialkylmethandiphosphonsäure. Das gebildete Peroxidgemisch wird mit Trialkylolammoniumdialkylaminomethandiphosphonat bei äquimolekularem Überschuß an Trialkylolamin stabilisiert. Eine Stoffausbeuteerhöhung hinsichtlich des eingesetzten Wasserstoffperoxides wird bewirkt durch die Extraktion der Mutterlauge des Reaktionsgemisches mit dem cycloaliphatischen Keton, welches anschließend zur Reaktion in der Reaktionskesselkaskade eingesetzt wird.

Titel der Erfindung

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Cycloalkylketonhydroperoxiden

Anwendungsgebiet

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Gemischen aus Cycloalkylketonhydroperoxiden, die durch Umsetzung von Wasserstoffperoxid mit Cyclohexanon entstehen, und bei denen als Hauptbestandteil das 1-Hydroxy-1'-hydroperoxi-dicyclohexylperoxid in Abmischung mit 1,1'-Bis-hydroperoxi-dicyclohexylperoxid und geeigneten Phlegmatisierungsmitteln vorliegt. Ebenso betrifft das Verfahren die Herstellung von Gemischen der substituierten Cycloalkylketonhydroperoxide, die durch Reaktion der stellungsisomeren o.-, m.- und p.-Alkylcyclohexanone mit Wasserstoffperoxid entstehen. Diese Peroxidgemische, deren Mischungen sowohl untereinander als auch mit Phlegmatisierungsmitteln wertvolle Polymerisationsinitiatoren darstellen, werden vorwiegend zur Verarbeitung ungesättigter Polyesterharze im technischen Maßstab eingesetzt und besitzen deshalb eine große industrielle Bedeutung in der Kunststoffindustrie.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die bekannten technischen Lösungen zur Herstellung von Cycloalkylketonhydroperoxiden erfolgen nach dem klassischen Syntheseweg der Anlagerung von Wasserstoffperoxid

an die Carbonylgruppe des cycloaliphatischen Ketons und der schrittweisen sowie teilweisen Substitution des entstandenen Hydroxides durch Wasserstoffperoxid, wie es in der US-PS 2 298 404 zuerst beschrieben ist.

Im Laufe der Verwendung der Cycloalkylketonhydroperoxide als kommerzielle Produkte für den Einsatz in der Kunststoffindustrie, beispielsweise zur Initiierung der Polymerisation von ungesättigten Polyesterharzen wurden mehrere Verfahren geschützt, in denen hauptsächlich eine diskontinuierliche Umsetzung der Reaktionsprodukte bei anschließender diskontinuierlicher Aufarbeitung erfolgte. Ein wesentliches Merkmal der Substitutionsreaktionen stellt die Reaktion in saurem Milieu dar. So wird der Einsatz von verschiedenen Protonenlieferanten sowie deren Konzentrationsgrad wie beispielsweise der Schwefelsäure in der DE-PS 832 743, der Salpetersäure in der SU-PS 177 883, der Salzsäure in der DE-PS 1 088 485 oder von Kationenaustauscherharzen in der FR-PS 1 319 091 geschützt.

Weitere wesentliche Merkmale sind die molaren Verhältnisse der eingesetzten Reaktionskomponenten Wasserstoffperoxid und Cycloalkylketon sowie die Temperaturgrenzen, in denen die Reaktionen durchgeführt werden. So wird beispielsweise in der SU-PS 177 883 in einem Temperaturbereich von 283 bis 303 °K das 1,1'-Bishydroperoxi-dicyclohexylperoxid hergestellt, wobei das Verfahren sowohl durch die verwendeten Molverhältnisse von Wasserstoffperoxid zu Cyclohexanon von 2 bis 3 zu 1 als auch durch die Konzentration der Salpetersäure in der Lösung von 0,8 bis 1,6 g Äquivalent/Liter gekennzeichnet wird. In der DE-PS 1 060 857 wird das Cyclohexanonperoxid in dem Temperaturbereich von 308 bis 333 °K und vorteilhaft bei Temperaturen zwischen 313 bis 323 °K hergestellt. Aufgrund der exothermen Umsetzungsreaktion werden bei diesen diskontinuierlichen Verfahren zur sicheren Beherrschung der Temperaturregulierung unter Anwendung von Kühlmittel eine Reaktionszeit benötigt, die zwischen 20 Minuten beim Arbeiten im Temperaturbereich von 308 bis 333 °K und 1,5 Stunden beim Arbeiten im Temperaturbereich von 283 bis 303 °K liegt.

Die Ursachen für die Begrenzung der Reaktionstemperaturen bis 333 °K bei den bisherigen technischen Lösungen zur Herstellung von Cycloalkylketonhydroperoxiden beispielsweise dem Cyclohexanonperoxid beruhen offensichtlich auf dem Vorurteil der Fachwelt, daß die Umsetzungsreaktionen nur unterhalb des exothermen Zersetzungspunktes sicher zu handhaben sind, höhere Temperaturen jedoch zu starker Zersetzung der gebildeten Peroxide sowie bei hoher Gasbelastung zur Zerstörung der verwendeten Apparaturen führen.

Zum Beispiel beträgt der exotherme Zersetzungspunkt des 1-Hydroxy-1'-hydroperoxi-dicyclohexylperoxids mit 10 % Wasseranteil 329 °K und die Abmischung von ca. 10 % 1,1'-Bishydroperoxi-dicyclohexylperoxid mit 40 % 1-Hydroxy-1'-hydroperoxi-dicyclohexylperoxid und 50 % Dibutylphthalat etwa 338 °K. Diese Begrenzung der Reaktionstemperaturen führen zu langen Reaktionszeiten und damit zu niedrigen Raum-Zeit-Ausbeuten. Dieser Nachteil wird bisher bei den allgemeinen technischen Reaktionen durch Vergrößerung des Reaktorvolumens kompensiert. Aufgrund der Neigung der Cycloalkylketonhydroperoxide zur Zersetzung sowie dem Vorliegen von relativ größeren Stoffmengen und ständiger erhöhter Gasbildung in der Flüssigkeit bedeutet diese Methode der Vergrößerung des Reaktorvolumens bei der Herstellung von Cycloalkylketonhydroperoxiden eine zunehmende Explosionsgefahr und damit ein höher werdendes Sicherheitsrisiko.

Eine Herstellung der Cycloalkylketonhydroperoxide in Form von handelsüblichen Lösungen oder Pasten nach den genannten diskontinuierlichen Verfahren bedarf noch weiterer Verfahrensschritte wie der Wäsche, Trocknung und Vermischung mit Phlegmatisierungsmittel, wie es beispielsweise bei Antonowskij u.a. Chim. Prom. 40 (1964) S. 496-499 beschrieben ist, so daß diese technischen Verfahren einen zeitaufwendigen Gesamtprozeß darstellen.

In der DD-PS 118 608 wurde bekannt, daß das Cyclohexanonperoxid nach einem kontinuierlichen Gegenstromverfahren herstellbar ist, indem in einer Pulsationsextraktionskolonne das Cyclohexanon einem mit Natriumsulfat in seiner

Dichte erhöhtem Wasserstoffperoxid entgegengeführt wird. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß es einen zusätzlichen Materialeinsatz sowohl durch den notwendigen Gebrauch eines höherprozentigen Wasserstoffperoxides von mindestens 54 Ma.-% als auch den Zusatz von Natriumsulfat erfordert. Ebenso ist nachteilig, daß die Reaktion nur bei Temperaturen bis 333 °K durchführbar ist, da bei höherer Temperatur das sich zersetzende Wasserstoffperoxid zu hoher Gasbildung und damit aufgrund der Ausbildung von Gaspolstern unterhalb der Siebbodenplatten zur Störung der Stoffströmung führt. Weiterhin wird bei diesem Verfahren der Durchsatz durch die geringe Steiggeschwindigkeit der organischen Peroxidphase begrenzt, so daß die für hohe Extraktionsleistungen auslegbaren optimalen Bedingungen wie einer hohen pulsationsintensität nicht nutzbar sind.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, die genannten Nachteile zu beseitigen und ein kontinuierliches Verfahren zu entwickeln, das die gefahrlose Herstellung von Cycloaliphatischen Ketonhydroperoxiden, insbesondere der Abmischung von 1-Hydroxy-1'-hydroperoxi-dicyclohexylperoxid mit 1,1'-Bishydroperoxi-dicyclohexylperoxid und Phlegmatisierungsmitteln sowie deren alkylsubstituierten Derivaten im technischen Maßstab mit hohen Durchsätzen und wesentlich günstigeren Raum-Zeit-Ausbeuten bei gleichzeitig hohen Stoffausbeuten und mit hoher Wirtschaftlichkeit und Sicherheit gestattet.

Wesen und Merkmale der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch ein Verfahren die technische Herstellung von cycloaliphatischen Ketonhydroperoxiden mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit bei hoher Sicherheit zu gewährleisten, bei dem der für eine schnelle Umsetzung notwendige Temperaturbereich, der oberhalb der bisher bekannten technischen Reaktionstemperaturbereiche liegt, sowohl durch Wärmezufuhr von außen als auch durch Nutzung der bei exothermer Reaktion

freiwerdenden Wärmemenge eingestellt wird.

Es wurde gefunden, daß durch Reaktion von Wasserstoffperoxid mit cycloaliphatischen Ketonen im wäßrig-saurem als auch wäßrig-neutralem Medium die gefahrlose Herstellung von Cycloalkylketonhydroperoxiden bei Temperaturen oberhalb ihres exothermen Zersetzungspunktes in Verbindung mit kurzen Reaktionszeiten und sofortiger Abführung entstehender Gase unter Ausnutzung der Reaktionsenthalpien bei gleichzeitig hohen Ausbeuten möglich ist. Dieses überraschende Verhalten bildet die Grundlage des erfindungsgemäßen Verfahrens. Erfindungsgemäß ist die Aufgabe durch das Verfahren derart gelöst, daß die kontinuierliche Umsetzung bei Reaktionstemperaturen von 333 °K bis 358 °K, insbesondere 338 °K bis 353 °K mit Reaktionszeiten von mindestens 1 bis 10 Minuten in Kombination mit intensiver Dispergierung der Reaktionskomponenten durchgeführt wird und das so erhaltene Reaktionsprodukt sofort auf eine Temperatur unterhalb 318 °K abgekühlt wird, wobei eine Abmischung mit einem geeigneten Phlegmatisierungsmittel diese schnelle Abkühlung unterstützt.

Nach einem Merkmal der Erfindung wird das Verfahren in einer aus hintereinander geschalteten Rührreaktoren bestehenden Reaktionskesselkaskade mit Einbauten von Stromstörern zur Erhöhung des Dispergierungsgrades durchgeführt, die mit einem Temperiermantel versehen ist und bei der durch ihren speziellen Aufbau die Abführung entstehender Zersetzungsgase gegeben ist. Es ist jede beliebige Reaktionskesselkaskade bei Einhaltung der beschriebenen Forderung einsetzbar. Am vorzüglichsten eignet sich für den genannten Zweck der vertikal zusammengesetzte Mehrkammerreaktor nach der DD-PS 211 097, der aus einer Aneinanderreihung mehrerer Reaktionskessel besteht und bei dem zentral angebrachte Gasabführungseinbauten, kleine Reaktionsvolumina und Vorrichtungen zur geeigneten Temperierung der Reaktionskessel vorliegen.

Vorteilhafterweise soll nach einem weiteren Merkmal der Erfindung durch Auslegung der verfahrenstechnischen

Parameter der Reaktionskesselkaskade bei intensiver Vermischung der Reaktionspartner in den einzelnen Reaktionskesseln zur Einstellung des gewünschten Verhältnisses der Peroxidarten die durchschnittliche Verweilzeit in den Grenzen von 3 bis 8 Minuten liegen, wobei die Durchbruchzeit der durch die Rührkesselkaskade hindurchgesetzten schnellsten Reaktionsmoleküle von mindestens 1 Minute nicht zu unterschreiten ist. Die Einstellung der durchschnittlichen Verweilzeit durch die Wahl der Durchsatzmenge der kontinuierlich dosierten Rohstoffe im Verhältnis zum Reaktorfüllvolumen in Verbindung mit dem eingestellten pH-Wert des Reaktionsmediums als auch der Wahl der relativen molaren Verhältnisse der Reaktionskomponenten Wasserstoffperoxid zu Cycloalkylketon führt zur jeweils gewünschten Peroxidzusammensetzung. Bei Einhaltung der optimalen Verweilzeit in Verbindung mit dem optimalen Reaktionstemperaturspektrum und dem geeigneten molaren Verhältnis der Reaktionskomponenten ist die Umsetzung der Reaktionskomponenten in kurzer Zeit abgeschlossen und die Herstellung von qualitativ hochwertigen und für den jeweiligen Einsatzzweck geeignet zusammengesetzten Polymerisationsinitiatoren erfüllt.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung ist es zweckmäßig, bei Einhaltung der übrigen erfindungsgemäßen Reaktions- und Verfahrensbedingungen die Reaktionsgefäße mittels eines Temperiermediums zu temperieren, dessen Temperatur mehr als 343°K beträgt und vorzugsweise im Bereich von 343°K bis 363°K liegt, wobei durch Gleichstromführung des Temperaturmediums zur Strömung des Reaktionsmediums eine rasche Erwärmung des Reaktionsmediums in den ersten Reaktionskesseln und somit eine schnelle Umsetzung bereits in den ersten Reaktionskesseln einsetzt. Überraschenderweise hat sich bei diesem Verfahren herausgestellt, daß trotz der Umsetzung im Temperaturbereich oberhalb des exothermen Zersetzungspunktes der entstehenden Cycloalkylketonhydroperoxide sowie des eingesetzten Wasserstoffperoxides keinerlei "Durchgehen der Reaktion"

durch unkontrollierte Aufheizung des Reaktionsmediums erfolgt. Demgegenüber wird durch die entstehende Bildungsenthalpie die schnelle Umsetzung der Reaktionspartner in den ersten Reaktionskesseln unterstützt, während in den nachfolgenden Reaktionskesseln die Zwangstemperierung durch den Außenmantel lediglich zur Einhaltung der Temperaturkonstanz bei ablaufender Folgereaktion der Substitution eines Teiles der Hydroxigruppen durch Wasserstoffperoxid, beispielsweise zur Umsetzung von 1-Hydroxycyclohexyl-1'-hydroperoxi-dicyclohexylperoxid zum 1,1'-Bishydroperoxi-dicyclohexylperoxid in dem gewünschten Umsetzungsgrad erfolgt, wobei je nach verwendetem pH-Wert und Konzentration des eingesetzten Wasserstoffperoxides diese Substitution steuerbar ist.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung hat nach Reaktion bei Temperaturen oberhalb des exothermen Zersetzungspunktes des entstehenden Cycloalkylketonhydroperoxides eine sofortige Abkühlung auf Temperaturen unterhalb des exothermen Zersetzungspunktes, vorteilhafterweise auf mindestens 318 °K zu erfolgen. Dies ist mit den bekannten Aggregaten, wie einem Intensivkühler mit intensiv wirkenden Kühlschlangen sowie durch ständige Abmischung mit Phlegmatisierungsmittel, welches eine Temperatur von weniger als 293 °K aufweist, zu ermöglichen.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, daß nach Reaktion, Abmischung und Abtrennung der organischen Phase von der wäßrigen Phase eine Gegenstromextraktion der wäßrigen Phase durchgeführt wird. In dieser erfolgt die Extraktion der Restanteile an Peroxid der wäßrigen Phase durch das Keton, welches anschließend sofort zur Umsetzung mit dem Wasserstoffperoxid in der Reaktionskesselkaskade eingesetzt wird, wodurch die schnelle Umsetzung gekoppelt ist mit einer hohen Stoffausbeute an Wasserstoffperoxid.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung ist es zweckmäßig, die Umsetzung von Wasserstoffperoxid und den Cycloalkylketonen, insbesondere in neutralem Medium nach vorherigem

Zusatz von wirksamen Stabilisatoren wie der Dimethylaminomethan-diphosphonsäure durchzuführen, wobei die Neutralisation des Wasserstoffperoxides mit Protonenfängern wie Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Na_2HPO_4 oder Natriumacetat erfolgt. Durch den Zusatz von Dimethylaminomethan-diphosphonsäure in einer Konzentration von bis zu 1 Ma.-% bezogen auf das eingesetzte Wasserstoffperoxid, tritt überraschenderweise sowohl im neutralisierten Wasserstoffperoxid als auch dem hergestellten Cycloalkylketonhydroperoxid kein merklicher Aktivsauerstoffverlust auf, so daß die gefahrlose Umsetzung auch bei hohen Temperaturen gewährleistet ist. Ebenso ist es vorteilhaft, einen Zusatz von Trialkylolammonium-Dialkylaminomethan-diphosphonaten bei geringem äquimolekularen Überschuß des Trialkylolamins als wirksamen Stabilisator für die hergestellten Cycloalkylketonhydroperoxide einzusetzen, wodurch deren Aktivsauerstoffgehalt als auch die Einsetzbarkeit als Initiator zur Polymerisation von ungesättigten, polymerisierbaren Verbindungen erhalten bleibt. In Fig. 1 ist das allgemeine Verfahrensschema zur kontinuierlichen Herstellung von Cycloalkylketonhydroperoxidpaste in Abmischung des Peroxides mit phlegmatisierungsmittel dargestellt. Zur Reaktion gelangen in einer als Reaktor a verwendeten Reaktionskesselkaskade in der Art eines technischen Mehrkammerreaktors das Keton A und eine 35 Ma.-%ige Wasserstoffperoxidlösung B. Entsprechend dem gewählten Molverhältnis von Wasserstoffperoxid B zu Keton A sowie des eingestellten pH-Wertes der Wasserstoffperoxidlösung B sowie durch die Temperatur des im Gleichstrom fließenden Temperiermediums von 343°K bis 363°K erfolgt bei kurzer durchschnittlicher Verweilzeit der Reaktionsmedien in der als Reaktor a verwendeten Reaktionskesselkaskade eine schnelle Umsetzung, wobei das Reaktionsgemisch den Reaktor a mit einer Temperatur von 338°K bis 358°K verläßt. Bei der Herstellung von Peroxidabmischungen mit phlegmatisierungsmitteln C, die sich nicht in der wäßrigen Phase lösen, ist nach Austritt des Reaktionsgemisches aus dem Reaktor a eine sofortige Abmischung und Abkühlung in einem

Durchlaufmischer b und Intensivkühler c durchzuführen. Nach Überführung dieses Gemisches in das Beruhigungsgefäß d erfolgt darin aufgrund der vorliegenden Dichtedifferenz der organischen Phase und wäßrigen Phase eine Trennung beider Phasen, so daß die unterhalb der wäßrigen Phase sich sammelnde organische Phase nach weiterer Abkühlung auf 301°K bis 293°K im Durchlaufkristallisator e als dünnflüssige Paste anfällt, die nach dem Sammeln im Sammler f in den Transportgefäßen g konfektioniert wird, in denen die Restkristallisation zu einer standfesten Paste erfolgt.

Zur Stoffausbeuteerhöhung hinsichtlich des eingesetzten Wasserstoffperoxides wird die wäßrige Phase in einer Gegenstrompulsationsextraktionskolonne h mit dem für die beabsichtigte Umsetzung betreffenden Keton A als Lösungsmittel extrahiert. Aufgrund der niedrigen Konzentration an Wasserstoffperoxid liegt in der Gegenstrompulsationsextraktionskolonne h das Keton A als molarer Überschuß gegenüber dem sich bildenden Cycloalkylketonhydroperoxid vor, so daß beispielsweise bei dem Einsatz von Cyclohexanon als Keton A bei Temperaturen zwischen 313°K und 323°K keine Kristallisation und Verstopfung in h auftritt sowie eine funktionssichere Betreibung der Gegenstrompulsationsextraktionskolonne h in ihrem optimalen Arbeitsbereich möglich ist, da in diesem Temperaturbereich keine nennenswerten Gaspolster unterhalb der Siebböden vorliegen. Das zum Kolonnenkopf aufsteigende Keton A mit seinem Anteil an gelöstem Cycloalkylketonhydroperoxid wird anschließend in die als Reaktor a verwendete Reaktionskesselkaskade überführt, während die extrahierte wäßrige Phase als Raffinat D mit dem verminderten Anteil von 1 bis 2 Ma.-%igem Wasserstoffperoxid und dem geringfügig bis 1 Ma.-% gelöstem Extraktionsmittel Keton A verworfen wird.

In Fig. 2 ist das allgemeine Verfahrensschema zur kontinuierlichen Herstellung von Cycloalkylketonhydroperoxidlösungen in Abmischung des Peroxides mit Phlegmatisierungsmitteln C dargestellt, bei denen sich die Phlegmatisierungsmittel C teilweise oder völlig in wäßriger Phase

lösen. Hierzu erfolgt die Reaktion der Reaktionspartner Keton A und 35 Ma.-%iges Wasserstoffperoxid B in der als Reaktor a verwendeten Reaktionskesselkaskade, die insbesondere in der Art eines technischen Mehrkammerreaktors einzusetzen ist. Das daraus erhaltene Reaktionsgemisch wird im Intensivkühler c abgekühlt und das im Beruhigungsgefäß d sich unterhalb der wäßrigen Phase sammelnde noch flüssige Cycloalkylketonhydroperoxid wird nach Abtrennung von der wäßrigen Phase im Mischer b mit dem Phlegmatisierungsmittel C vermischt. Nach dem Sammeln im Sammler f wird die entstandene Lösung im Transportgefäß g konfektioniert.

Eine Stoffausbeuteerhöhung hinsichtlich des eingesetzten Wasserstoffperoxides ist analog dem Verfahrensschema Fig. 1 möglich. Hierzu wird nach kontinuierlicher Abtrennung der wäßrigen Phase von dem Cycloalkylketonhydroperoxid im Beruhigungsgefäß d die wäßrige Phase kontinuierlich in den Kopf einer Gegenstrompulsationsextraktionskolonne h dosiert, in die gleichzeitig die Dosierung des als Extraktionsmittel verwendeten Ketons A in den Fuß der Gegenstrompulsationskolonne h erfolgt. Nach erfolgter Gegenstromextraktion wird das erhaltene Gemisch von Keton A und gebildetes Cycloalkylketonhydroperoxid in die als Reaktor a verwendete Reaktionskesselkaskade eingespeist, während die extrahierte wäßrige Phase als Raffinat D mit dem verminderten Anteil von 1 bis 2 Ma.-%igem Wasserstoffperoxid und dem im Raffinat D geringfügig bis 1 Ma.-% gelösten Extraktionsmittel Keton A verworfen wird.

In Fig. 3 ist das allgemeine Verfahrensschema zur Herstellung von Mischperoxidlösung dargestellt, bei der nach Umsetzung des Ketons A, das aus einem Gemisch an verschiedenen Ketonen besteht und des 35 Ma.-%igem Wasserstoffperoxides B in der als Reaktor a verwendeten Reaktionskesselkaskade ein Gemisch entsteht, das nach Abkühlung im Intensivkühler c nach Phasentrennung im Beruhigungsgefäß d und Abmischen des sich oberhalb der wäßrigen Phase befindlichen Cycloalkylketonhydroperoxidgemisches mit dem Phlegmatisierungsmittel C im Mischer b noch von anhaftender bzw.

gelöster wäßriger Phase durch Trocknen mit den üblichen Trockenmitteln E wie Natriumsulfat im Trockner i getrocknet werden muß. Nach Abtrennen des Trockenmittels E von der entstandenen Mischperoxidlösung bei Nutzung bekannter kontinuierlich arbeitender Filtriergeräte j ist nach Sammeln im Sammler f die Lösung im Transportgefäß g zu konfektionieren. Zur Erhöhung der Ausbeute hinsichtlich des eingesetzten Wasserstoffperoxides ist wie bei Fig. 1 die Gegenstromextraktion einzusetzen. Hierzu wird die aus dem Beruhigungsgefäß d anfallende wäßrige Phase mit dem Keton A in der Gegenstrompulsationsextraktionskolonne h extrahiert. Das daraus anfallende Gemisch an Keton A und Peroxid wird anschließend dem Reaktor a zugeführt, während das Raffinat D als 1 bis 2 Ma.-%ige Wasserstoffperoxidlösung mit geringem Anteil von bis 1 % gelöstem Extraktionsmittel Keton A verworfen wird.

Beispiel 1

Diesem Beispiel entspricht das Verfahrensschema Fig. 1. In einem als Reaktor a verwendeten technischen Mehrkammerreaktor mit dem Nenninhalt von ca. 10 Liter, bestehend aus 5 übereinander geschalteten Reaktionskesseln mit zentral angebrachten gasabführenden Domen, werden in den untersten Reaktionskessel gleichzeitig und kontinuierlich $0,6 \text{ l min}^{-1}$ Cyclohexanon sowie $0,69 \text{ l min}^{-1}$ 35 Ma.-%iges und 10 g l^{-1} H_2SO_4 enthaltendes Wasserstoffperoxid dosiert. Im Temperiermantel des Mehrkammerreaktors wird Warmwasser von 353°K im Gleichstrom zum Produktenstrom geführt. Das dosierte Reaktionsgemisch durchläuft unter intensiver Rührung und Vermischung kontinuierlich und nacheinander mit einer durchschnittlichen Verweilzeit von 3 bis 8 Minuten bei einer mittleren Verweilzeit von 7,8 Minuten die 5 Reaktionskessel und tritt aus dem obersten Reaktionskessel mit einer Temperatur von vorwiegend 348°K aus. Das austretende Gemisch wird sofort in dem nachgeschalteten Mischer b kontinuierlich mit $0,7 \text{ l min}^{-1}$ Dibutylphthalat als Phlegmatisierungsmittel C abgemischt und in einem Intensivkühler c auf Temperaturen unterhalb 318°K abgekühlt. Nach

Überführung in das Beruhigungsgefäß d wird die unterste Phase, in der das Cycloalkylketonhydroperoxid noch gelöst vorliegt, kontinuierlich in dem nachfolgenden Durchlaufkristallisator e auf 298°K abgekühlt. Aus diesem wird in einer Ausbeute von $1,3\text{ kg min}^{-1}$ eine dünnflüssige Paste erhalten, dessen Peroxid vorwiegend aus 1-Hydroxy-1'-hydroperoxi-dicyclohexylperoxid besteht und einen Gehalt von 6,3 bis 6,6 % akt. O_2 aufweist. Die dünnflüssige Paste wird in dem Sammler f als Großcharge gesammelt und in den Transportgefäßen g konfektioniert. In diesen Transportgefäßen g erfolgt die Restkristallisation, so daß eine standfeste Cyclohexanonperoxidpaste entsteht.

Beispiel 2

Diesem Beispiel entspricht das Verfahrensschema Fig. 2. Nach Umsetzung von $0,6\text{ l min}^{-1}$ Cyclohexanon als Keton A mit $0,69\text{ l min}^{-1}$ 35 Ma.-%igem, 10 g l^{-1} H_2SO_4 und 1 % Dimethylaminomethandiphosphonsäure enthaltendem Wasserstoffperoxid B im Reaktor a, der wie im Beispiel 1 als Mehrkammerreaktor gestaltet ist, bei Reaktionstemperaturen von 343°K bis 353°K sowie der durchschnittlichen Verweilzeit von 3 bis 8 Minuten wird das Reaktionsgemisch nach Verlassen des Reaktors a sofort mit einem Intensivkühler c auf 318°K abgekühlt und in das Beruhigungsgefäß d überführt. Das sich darin unten abscheidende noch flüssige Cyclohexanonperoxid wird kontinuierlich in dem angeschlossenen Mischer b mit $0,69\text{ l min}^{-1}$ eines Gemisches aus ca. 60 Volumen-% Äthylenglykol, ca. 27 Volumen-% Essigsäureäthylester, ca. 12 Volumen-% Aceton, ca. 0,15 % Dimethylaminomethandiphosphonsäure und ca. 0,3 % Triäthanolamin vermischt. Die entstehende Lösung mit dem Hauptanteil an 1-Hydroxy-1'-hydroperoxidicyclohexylperoxid wird mit einem akt. O_2 -Gehalt von 5,8 % in einer Menge von $1,7\text{ kg min}^{-1}$ erhalten. Sie wird nach dem Sammeln zu einer Großcharge im Sammler f in Transportgefäße g überführt.

Beispiel 3

Es werden anfangs der Reaktion entsprechend Beispiel 1

und Beispiel 2 $0,6 \text{ l min}^{-1}$ Cyclohexanon als Keton A mit $0,69 \text{ l min}^{-1}$ 35 Ma.-%igem Wasserstoffperoxid B im Reaktor a bei Temperaturen von vorwiegend 348°K umgesetzt. Nach Durchlaufen des Mischers b oder der Umgehung des Mischers b erfolgt die Abkühlung des Reaktionsgemisches im Intensivkühler c sowie die Abtrennung der wäßrigen Phase von der organischen Phase nach Beruhigung im Beruhigungsgefäß d. Es wird als wäßrige Phase eine Menge von ca. $0,3 \text{ l min}^{-1}$ erhalten, die noch etwa 10 Ma.-% Wasserstoffperoxid enthält. Diese wäßrige Phase wird in den oberen Teil einer Gegenstrompulsationsextraktionskolonne h dosiert und darin mit einem zum vorhandenen Wasserstoffperoxid molaren Überschuß an Cyclohexanon als Keton A von $0,6 \text{ l min}^{-1}$ extrahiert. Das sich im Kolonnenkopf sammelnde Cyclohexanon als Keton A weist anfangs der Extraktion einen Peroxidgehalt von ca. 20 % bis 35 % auf und wird aus diesem sofort direkt in den untersten Reaktionskessel des als Reaktor a verwendeten technischen Mehrkammerreaktor dosiert. Mit Beginn der Zuleitung des Ketons A aus der Kolonne h in den Reaktor a erfolgt die Dosierung des Cyclohexanons als Keton A ausschließlich in die Gegenstrompulsationsextraktionskolonne h. Ebenso wird gleichzeitig die Dosiermenge an 35 Ma.-%igem Wasserstoffperoxid B in den Reaktor a auf eine Menge von $0,52$ bis $0,55 \text{ l min}^{-1}$ reduziert. Nach Aufarbeitung der entstehenden Cycloalkylketonhydroperoxidgemische nach Beispiel 1 oder Beispiel 2 werden die Peroxidpaste bzw. die Peroxidlösung bei gleicher Ausbeute wie bei diesen Beispielen, jedoch bei einem um $0,17$ bis $0,14 \text{ l min}^{-1}$ verminderten Aufwand an 35 Ma.-%igem Wasserstoffperoxidlösung B erhalten.

Beispiel 4

Diesem Beispiel entspricht das Verfahrensschema Fig. 3. In den Boden des ersten Reaktionskessels des Reaktors a werden gleichzeitig und kontinuierlich $0,69 \text{ l min}^{-1}$ eines Gemisches von technischem o.-, m.- und p.-Methylcyclohexanon als Keton A mit einem Ketongehalt von 85 % mit $0,62 \text{ l min}^{-1}$ 35 Ma.-%igem und $10 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ enthaltendem

Wasserstoffperoxid B dosiert. Im Reaktor a, dessen Temperiermedium 348°K aufweist, erfolgt bei intensiver Vermischung und Reaktion bei einer durchschnittlichen Verweilzeit von 3 bis 8 Minuten und einer mittleren Verweilzeit von 7,2 Minuten die Umsetzung. Nach anschließender sofortiger Abkühlung im Intensivkühler c auf Temperaturen von weniger als 318°K wird nach Überführung des Gemisches in das Beruhigungsgefäß d die sich darin oben sammelnde organische Phase in den Mischer b mit $0,415 \text{ l min}^{-1}$ Dibutylphthalat als Phlegmatisierungsmittel C abgemischt und mit ca. $0,1 \text{ kg min}^{-1}$ Natriumsulfat als Trockenmittel E im Trockner i getrocknet. Nach Abtrennen des Trockenmittels E von der entstandenen Mischperoxidlösung über das als kontinuierlich arbeitende Filtriergerät j verwendete Trommelzellenfilter wird die Peroxidlösung in einer Menge von $1,1 \text{ kg min}^{-1}$ mit einem akt. O_2 -Gehalt von 6,6 % erhalten und nach dem Sammeln im Sammler f in die Transportgefäße g überführt.

Beispiel 5

Diesem Beispiel entspricht das Verfahrensschema Fig. 3. Es wird eine Abmischung von 25 Volumenteilen eines Gemisches an technischem o.-, m.- und p.-Methylcyclohexanon mit einem Ketongehalt von 85 % und 20 Volumenteilen Cyclohexanon als Keton A in den Reaktor a kontinuierlich mit einem 35 Ma.-%igem Wasserstoffperoxid B zur Umsetzung gebracht, wobei das Wasserstoffperoxid zuvor mit 1 % Dimethylaminomethandiphosphonsäure stabilisiert und durch Versetzen mit Na_2CO_3 auf einen pH-Wert von 6 bis 6,5 eingestellt wurde. Die Umsetzung erfolgt nach gleichzeitiger Dosierung von $0,69 \text{ l min}^{-1}$ des Ketons A und $0,69 \text{ l min}^{-1}$ des stabilisierten und neutralisierten Wasserstoffperoxids B in den Reaktor a bei einer mittleren Verweilzeit des Reaktionsgemisches in diesem Reaktor a von etwa 7,2 Minuten. Die Temperierung des Reaktors a erfolgt mit einem Temperiermittel im Gleichstrom zum Produktenstrom bei einer mittleren Temperatur von etwa 343°K . Das aus dem Reaktor a austretende Gemisch wird anschließend sofort im Intensivkühler c auf weniger als 318°K abgekühlt und im

Beruhigungsgefäß d in 2 Schichten getrennt. Nach Überführung der oberen Phase, die das methylsubstituierte Cycloalkylketonhydroperoxidgemisch enthält, in den Mischer b erfolgt in diesem die Vermischung mit $0,46 \text{ l min}^{-1}$ Dibutylphthalat, das als Phlegmatisierungsmittel C verwendet wird. Nach dem Trocknen mit dem als Trockenmittel E verwendeten Natriumsulfat im Trockner i und dem Abtrennen des Trockenmittels E mittels dem kontinuierlich arbeitenden Filtriergerät j wird in einer Menge von $1,4 \text{ kg min}^{-1}$ eine Mischperoxidlösung mit einem akt. O_2 -Gehalt von 4,5 % erhalten, dessen peroxidischer Anteil hauptsächlich aus dem Gemisch von 1-Hydroxy-1'-hydroperoxycyclohexan mit dem 1-Hydroxy-1'-hydroperoxid des o.-, m.- und p.-Methylcyclohexans besteht.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Gemischen aus Cycloalkylketonhydroperoxiden und/oder alkylsubstituierten Cycloalkylketonhydroperoxiden durch Umsetzung von Cyclohexanon und/oder alkylsubstituierten Cyclohexanon mit Wasserstoffperoxid in wäßrig-saurem oder wäßrig-neutralem Medium in Verbindung mit intensiver Dispergierung der Reaktionskomponenten gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzung der Reaktionskomponenten kontinuierlich bei Temperaturen von 333 °K bis 358 °K, insbesondere 338 °K bis 353 °K und mit Reaktionszeiten von 1 bis 10 Minuten, insbesondere 3 bis 8 Minuten, erfolgt und das so erhaltene Reaktionsprodukt sofort auf eine Temperatur unterhalb 318 °K abgekühlt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1. dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in einem als Rührkesselkaskade gearteten Reaktor mit einer äquivalenten Rührstufenzahl von 2 bis 5 erfolgt, bei dem die Abführung entstehender Zersetzungsgase garantiert ist.
3. Verfahren nach Punkt 1. und 2. dadurch gekennzeichnet, daß die Temperierung mit einem im Gleichstrom fließenden Temperiermittel erfolgt, dessen Temperatur im Bereich von 343 °K bis 363 °K liegt.

4. Verfahren nach Punkt 1. bis 3. dadurch gekennzeichnet, daß als zusätzlicher Stabilisator für das Wasserstoffperoxid bei der Vorbereitung und Durchführung der Reaktion Dialkylaminomethandiphosphonsäure verwendet wird und zur Stabilisierung der entstehenden Peroxidgemische Trialkylolammoniumdialkylaminomethandiphosphonate bei äquimolekularem Überschuß des Trialkylolamins eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Punkt 1. bis 4. dadurch gekennzeichnet, daß bei Einhaltung der kurzen optimalen Verweilzeit im Reaktor die Umsetzung zur gewünschten Peroxidmodifikation wesentlich durch den zuvor eingestellten pH-Wert des Reaktionsmediums, insbesondere des Wasserstoffperoxides bestimmt wird.
6. Verfahren nach Punkt 1. bis 5. dadurch gekennzeichnet, daß nach Umsetzung der Reaktionspartner und Abtrennung des entstandenen Peroxides von der wäßrigen Phase diese wäßrige Phase durch das Cycloalkylketon und/oder alkylsubstituierte Cycloalkylketon extrahiert wird, welches anschließend sofort zur Reaktion mit dem Wasserstoffperoxid im Reaktor eingesetzt wird.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

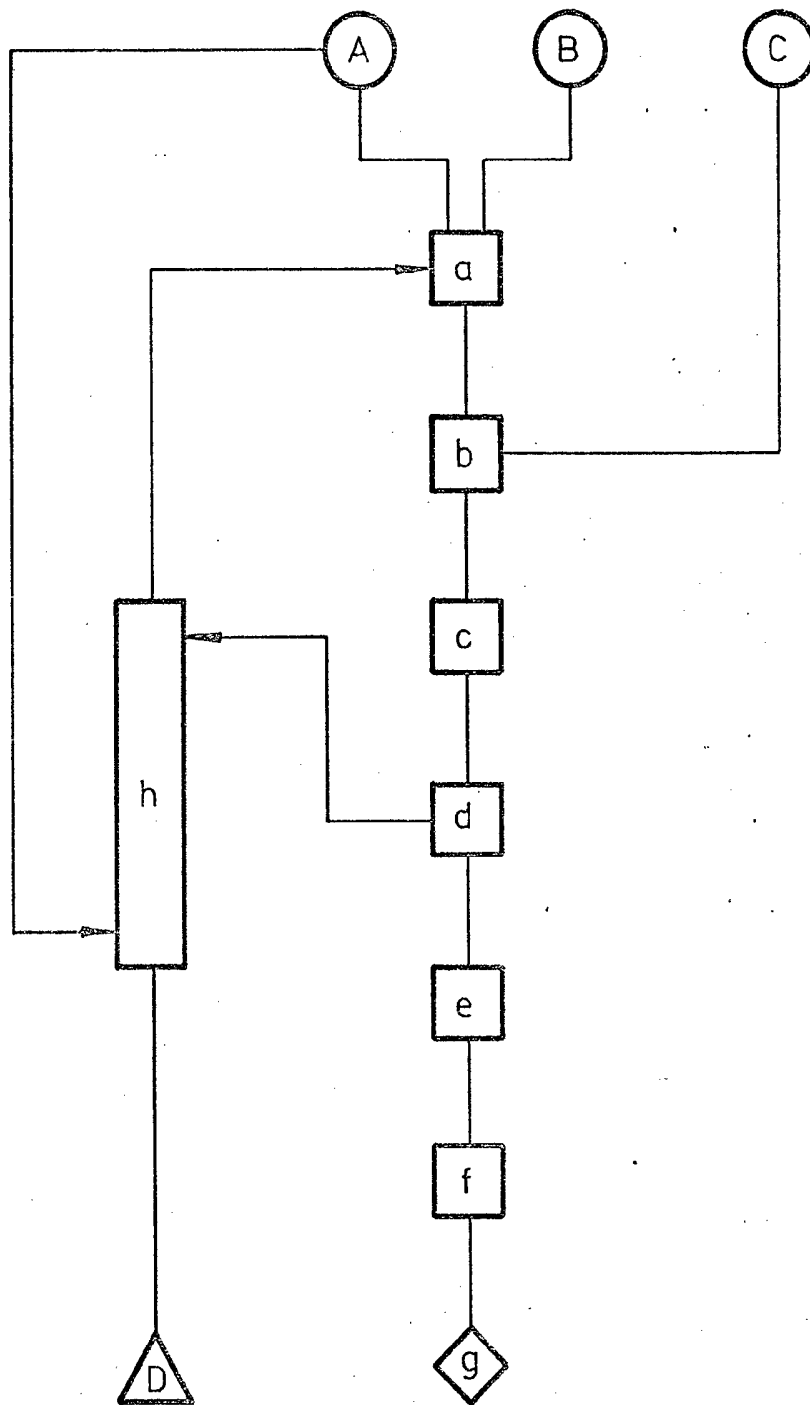


Fig. 1

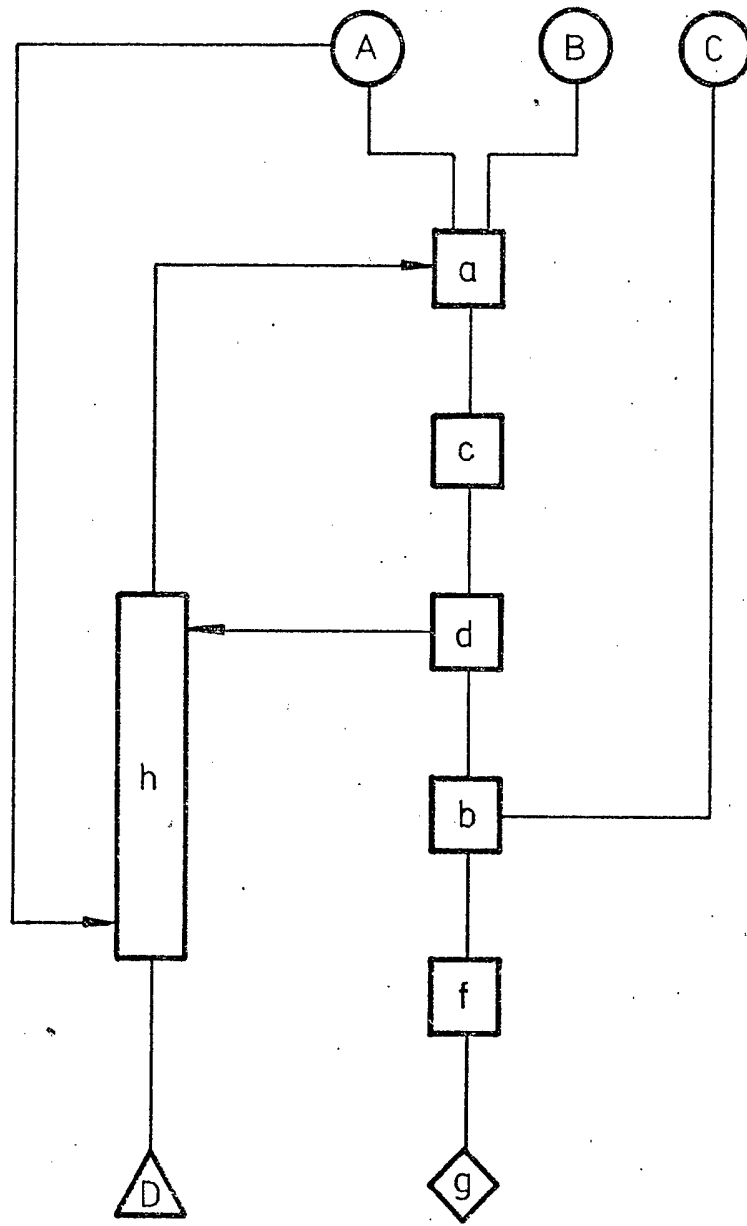


Fig. 2

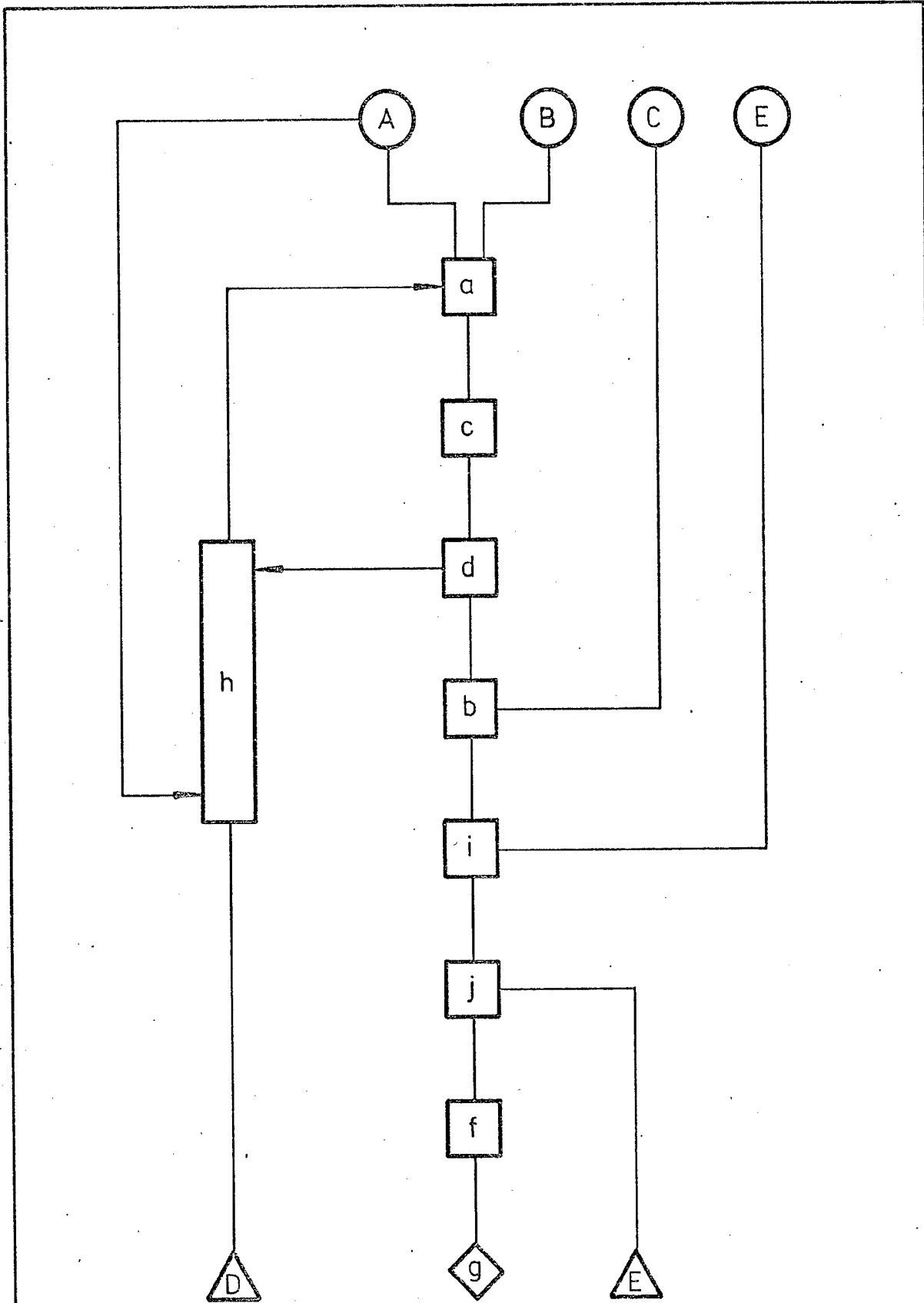


Fig. 3