



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 09 783 T2** 2006.01.26

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 299 369 B1**

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

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 09 783.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP01/07271**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 953 991.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/000635**

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

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **03.01.2002**

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

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **30.03.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.01.2006**

(30) Unionspriorität:

0008354 28.06.2000 FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

Solvay (Société Anonyme), Brüssel/Bruxelles, BE

(72) Erfinder:

BALTHASART, Dominique, B-1120 Bruxelles, BE

(74) Vertreter:

Lederer & Keller, 80538 München

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

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Oxiran durch Umsetzung eines Olefins mit einer Peroxidverbindung in Gegenwart eines Katalysators und eines Lösungsmittels. Im Speziellen betrifft sie die Herstellung von Propylenoxid (oder von Epichlorhydrin) durch Epoxidation von Propylen (oder von Allylchlorid) mittels Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines TS-1 enthaltenden Katalysators.

[0002] Es ist bekannt, Propylenoxid durch Umsetzung von Propylen mit einer Peroxidverbindung in Gegenwart von TS-1 herzustellen. Beispielsweise wird im US-Patent 5,849,937 ein derartiges Verfahren in mehreren, in Reihe angeordneten Reaktoren ausgeführt.

[0003] Die Anmelderin hat festgestellt, dass dieses Verfahren den Nachteil aufweist, zur Bildung von Nebenprodukten zu führen, beispielsweise bei Verwendung einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung als Peroxidverbindung und von Methanol als Lösungsmittel in diesem bekannten Verfahren. Tatsächlich werden bei der Herstellung von Propylenoxid unter diesen Bedingungen durch Reaktion zwischen Propylen und Wasser oder Methanol Nebenprodukte gebildet, und insbesondere Propylenglykol und Methoxypropanole der Formel $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-OCH}_3$ und $\text{CH}_3\text{-CH(OCH}_3\text{)-CH}_2\text{OH}$. Bei der Herstellung von Epichlorhydrin werden durch Reaktion von Epichlorhydrin mit Wasser oder Methanol Nebenprodukte gebildet, und insbesondere 1-Chlorpropandiol und Chlor-methoxypropanole mit der Formel $\text{ClCH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-OCH}_3$ und $\text{Cl-CH}_2\text{-CH(OCH}_3\text{)-CH}_2\text{OH}$. Die Bildung der Nebenprodukte verringert die Selektivität des Verfahrens und damit seine Ausbeute.

[0004] Die vorliegende Erfindung zielt darauf ab, diesen Nachteil zu überwinden, indem ein neues Verfahren mit hoher Selektivität geschaffen wird, unter Beibehaltung einer hohen Aktivität (oder Reaktionsgeschwindigkeit).

[0005] Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung von Oxiran durch Umsetzung eines Olefins mit einer Peroxidverbindung in Gegenwart eines Katalysators und eines Lösungsmittels in wenigstens zwei, in Reihe angeordneten Reaktoren, von denen jeder einen Teil des Katalysators enthält, wonach in einen ersten Reaktor ein erster Teil des Olefins, das Lösungsmittel und die Peroxidverbindung eingeführt werden, darin eine Epoxidation des ersten Teils des Olefins vorgenommen wird, um einen ersten Teil des Oxirans auszubilden, aus diesem Reaktor ein Milieu abgezogen wird, das den ersten Teil des gebildeten Oxirans, das Lösungsmittel, das nicht umgewandelte Olefin und gegebenenfalls die nicht verbrauchte Per-

oxidverbindung umfasst, das Milieu in eine Destillationskolonne eingeführt wird, am Kopf der Kolonne der Hauptteil des gebildeten Oxirans und des nicht umgewandelten Olefins gewonnen wird, am Kolonnensumpf das an Oxiran verarmte Milieu gewonnen wird, das gegebenenfalls die nicht verbrauchte Peroxidverbindung enthält, in einen nachfolgenden Reaktor das an Oxiran verarmte Milieu und ein weiterer Teil des Olefins und gegebenenfalls ein weiterer Teil der Peroxidverbindung eingeführt werden, darin eine Epoxidation des anderen Teils des Olefins vorgenommen wird, um einen anderen Teil des Oxirans auszubilden, und der andere Teil des solcherart gebildeten Oxirans gewonnen wird.

[0006] Eines der wesentlichen Merkmale der vorliegenden Erfindung liegt in der intermediären Destillation, die zwischen den beiden Epoxidationsreaktionen vorgenommen wird. In der Tat ermöglicht dies, die Bildung von Nebenprodukten zu minimieren.

[0007] Der Destillation kommt die Funktion zu, so rasch als möglich das Oxiran nach seiner Bildung im Reaktionsmilieu abzutrennen, um zu vermeiden, dass es mit den anderen Bestandteilen des Reaktionsmilieus in Kontakt tritt und um solcherart eine Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden. Diese Trennung wird in einer Destillationskolonne vorgenommen, die vom Epoxidationsreaktor getrennt und davon verschieden ist. Da der Katalysator den Epoxidationsreaktor nicht verlässt, wird somit die Destillation in Abwesenheit des Epoxidationskatalysators vorgenommen, um den Kontakt zwischen dem gebildeten Oxiran und dem Epoxidationskatalysator zu vermeiden, weil dies die Ausbildung von Nebenprodukten begünstigt.

[0008] Die Destillation ermöglicht die Abtrennung des Hauptteiles des gebildeten Oxirans aus dem Epoxidationsreaktionsmilieu. Dieser Hauptteil liegt im Allgemeinen über oder bei 80% der im ersten Reaktor gebildeten Oxiranmenge. Meistens liegt sie über oder bei 90%. Üblicherweise liegt sie unter oder bei 99%, insbesondere unter oder bei 95%.

[0009] Die Bedingungen, unter denen die Destillation vorgenommen wird, hängen von der Art des Oxirans (und insbesondere von seiner Siedetemperatur), von seiner Konzentration in dem in die Destillationskolonne eingebrachten Milieu, von der Art der anderen Bestandteile des Milieus (nicht umgewandeltes Olefin und Lösungsmittel), von deren Siedetemperatur und von der gewünschten Destillationsausbeute ab.

[0010] Im Allgemeinen wird die Destillation bei einer Temperatur über oder gleich 10°C, vorzugsweise über oder gleich 35°C vorgenommen, wobei Werte über oder gleich 45°C empfohlen werden. Die Temperatur liegt im Allgemeinen unter oder bei 125°C,

meistens unter oder bei 100°C, wobei Werte unter oder gleich 90°C bevorzugt werden.

[0011] Die Destillation wird gewöhnlich bei einem Druck von über oder gleich 0,1 bar, vorzugsweise über oder gleich 0,5 bar ausgeführt, wobei Werte über oder gleich 1 bar am häufigsten sind. Der Druck liegt im Allgemeinen unter oder bei 10 bar, insbesondere unter oder bei 5 bar, wobei Werte unter oder gleich 2 bar ganz besonders empfohlen werden. In der vorliegenden Beschreibung entspricht jeglicher Hinweis auf den Destillationsdruck dem am Kolonnenkopf gemessenen Absolutdruck.

[0012] Die im Verfahren gemäß der Erfindung einsetzbare Destillationskolonne ist als solche bekannt. Beispielsweise kann eine Kolonne mit konventionellen Böden verwendet werden, oder eine Kolonne mit Böden vom "dual flow"-Typ, oder auch eine Kolonne mit Schüttkörper- oder Struktorkörperfüllung.

[0013] Die Anzahl der theoretischen Böden in der Destillationskolonne liegt im Allgemeinen über oder bei 20, im Spezielleren über oder bei 30. Eine Zahl von kleiner oder gleich 80 führt zu guten Ergebnissen. Eine Bödenanzahl kleiner oder gleich 60 wird empfohlen.

[0014] Der molare Rückflussgrad (der dem Molarumsatz der zum Kolonnenkopf geführten Flüssigkeit, aufgeteilt auf das am Kolonnenkopf abgenommene Gesamtdestillat – Dampf plus Flüssigkeit – entspricht) in der Destillationskolonne liegt üblicherweise über oder bei 0,5, vorzugsweise über oder bei 0,8. Häufig liegt dieser Grad unter oder bei 5, meistens unter oder bei 2,5.

[0015] Im Verfahren gemäß der Erfindung wird eine Anlage verwendet, die wenigstens zwei, in Reihe angeordnete und untereinander verbundene Epoxidationsreaktoren umfasst. Jeder Reaktor wird mit Olefin gespeist. Die Peroxidverbindung und das Lösungsmittel werden in den ersten Reaktor eingeführt. Frische Peroxidverbindung kann auch in einen oder in mehrere der nachfolgenden Reaktoren eingeführt werden. Jeder Reaktor enthält einen Teil des Katalysators, der diesen Reaktor nicht verlässt. Wenn der Katalysator in Forme eines Festbettes vorliegt, ist es im Allgemeinen nicht erforderlich, Vorkehrungen zu treffen, um den Katalysator im Reaktor zu halten. Gemäß einer Variante kann der Katalysator in Teilchenform vorliegen, von denen wenigstens ein Teil durch einen Flüssigkeitsstrom oder durch mechanisches Rühren oder durch ein Gas sich im fluidisierten Zustand befindet. Wenn ein Flüssigkeitsstrom angewendet wird, empfiehlt es sich, über dem Fließbett eine Entspannungszone vorzusehen, um die in Bewegung befindlichen Katalysatorteilchen anzuhalten, und/oder am Reaktorausgang ein Filter anzuordnen.

[0016] Selbstverständlich kann die Anlage mehr als zwei, in Reihe verbundene Reaktoren umfassen. In diesem Falle wird der erste Reaktor der Reihe mit dem Olefin, der Peroxidverbindung, dem Lösungsmittel (und gegebenenfalls einem Teil des am Sumpf der diesem Reaktor zugeordneten Destillationskolonne erhaltenen Milieus) gespeist, und jeder nachfolgende Reaktor wird mit dem Olefin, dem Rest des aus dem vorangehenden Reaktors der Reihe kommenden Milieus und gegebenenfalls mit frischer Peroxidverbindung beschickt. Vorzugsweise werden drei, in Serie angeordnete Reaktoren verwendet.

[0017] Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise Reaktoren von identischen Abmessungen verwendet. Dies ermöglicht, die Funktion der Reaktoren zu permutieren, wenn der desaktivierte Katalysator eines Reaktors durch frischen Katalysator ersetzt oder regeneriert wird, ohne die Funktionsweise der Anlage zu stören (sogenannte "Karussell-Funktion").

[0018] In einer ersten Ausführungsform des Verfahrens gemäß der Erfindung folgt nicht nur auf den ersten Reaktor der Reihe, sondern auf jeden nachfolgenden Reaktor der Reihe eine Destillationskolonne, in der Folge als "nachfolgende Destillation" bezeichnet. Dieser nachfolgenden Destillation kommt die gleiche Funktion zu wie der zwischen der ersten und der zweiten Epoxidation vorgenommenen Zwischendestillation. Die Bedingungen der nachfolgenden Destillationen sind den weiter oben für die Zwischendestillation beschriebenen Bedingungen ähnlich. In dieser Ausführungsform wird das aus jedem nachfolgenden Reaktor austretende und den anderen Teil des Oxirans, das Lösungsmittel, nicht umgewandeltes Olefin und gegebenenfalls nicht verbrauchte Peroxidverbindung enthaltende Milieu in eine nachfolgende Destillationskolonne eingeführt, am Kolonnenkopf der andere Teil des Oxirans und des nicht umgewandelten Olefins gewonnen und am Kolonnensumpf das Lösungsmittel und gegebenenfalls nicht verbrauchte Peroxidverbindung abgenommen. In einem kontinuierlichen Verfahren kann es vorteilhaft sein, das am Sumpf der letzten Destillationskolonne abgenommene Milieu (das das Lösungsmittel und gegebenenfalls nicht verbrauchte Peroxidverbindung enthält) zum ersten Reaktor zu recyclieren. Wenn beispielsweise das Verfahren in zwei, in Reihe angeordneten Reaktoren ausgeführt wird, kann das am Sumpf der zweiten Destillationskolonne abgenommene Milieu in den ersten Reaktor recycliert werden.

[0019] In einer zweiten Ausführungsform des Verfahrens gemäß der Erfindung wird das am Kopf der Destillationskolonne (erste und/oder nachfolgende) aufgefangene Gemisch aus Oxiran und nicht umgewandeltem Olefin in einen Behälter eingebracht, worin das Oxiran vom nicht umgewandelten Olefin getrennt wird. Dieses nicht umgewandelte Olefin kann dann in

einen der Reaktoren recycelt werden, vorzugsweise in den ersten Reaktor. Der Behälter kann einen Kondensator oder ein absorbierende Flüssigkeit oder einen absorbierenden Feststoff oder auch eine permeable selektive Membran enthalten. Kondensatoren sind gut geeignet.

[0020] Eine dritte Ausführungsform des Verfahrens gemäß der Erfindung besteht in der Verwendung des Katalysators in Form von Teilchen, von denen sich wenigstens ein Teil im fluidisierten Zustand befindet, wie dies in der am selben Tage wie der vorliegenden Patentanmeldung eingereichten Patentanmeldung der Anmelderin mit dem Titel "Procédé de fabrication d'oxirane en présence d'un catalyseur sous forme de particules" beschrieben wird (deren Inhalt durch Bezugnahme hier eingeschlossen wird). In diesem Falle empfiehlt es sich, ein Filter vorzusehen, durch das das den Reaktor (erster und/oder nachfolgender) verlassende Milieu hindurchtritt, bevor es in die Destillationskolonne (erste und/oder nachfolgende) eingeführt wird. Diese Ausführungsform ermöglicht die Ausbildung einer homogenen Verteilung des Katalysators im Epoxidationsmilieu, einen guten Wärmeaustausch und somit eine leichte Steuerung der Reaktionstemperatur.

[0021] In einer vierten Ausführungsform des Verfahrens gemäß der Erfindung wird das in die Destillationskolonne (erste und/oder nachfolgende) eintretende Milieu zunächst einer Entspannung unterzogen, bevor es in diese Destillationskolonne eingeführt wird. Diese Ausführungsform eignet sich besonders gut, wenn die Epoxidation unter Druck oder in Gegenwart einer gasförmigen Verbindung ausgeführt wird. Diese gasförmige Verbindung kann das Olefin selbst sein (beispielsweise Propylen) oder ein inertes Gas, das in das Epoxidationsreaktionsmilieu eingeführt wird, um ein Mitführen des Oxirans und dessen Austragen aus dem Reaktor zu ermöglichen, wie in der Patentanmeldung WO 99/48883 der Anmelderin beschrieben wird.

[0022] In einer fünften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die gesamte Peroxidverbindung in den ersten Reaktor eingebracht, wie in der am selben Tage eingereichten Patentanmeldung der Anmelderin mit dem Titel "Procédé de fabrication d'oxirane au moyen d'un composé peroxydé" beschrieben wird (deren Inhalt durch Bezugnahme eingeschlossen wird). Der nachfolgende Reaktor oder die nachfolgenden Reaktoren werden somit nicht mit frischer Peroxidverbindung gespeist, sondern nur mit der Peroxidverbindung, die in dem aus dem vorangegangenen Reaktor stammenden Milieu vorhanden ist und die nicht in diesem vorangegangenen Reaktor verbraucht worden ist. Im Allgemeinen wird mit der Peroxidverbindung auch Wasser in den ersten Reaktor eingeführt. Die Tatsache, dass keine Peroxidverbindung dem nachfolgenden Reak-

tor bzw. den nachfolgenden Reaktoren zugesetzt wird, ermöglicht einen 100%igen Verbrauch der eingesetzten Gesamtmenge an Peroxidverbindung, ohne jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber einem Verfahren herabzusetzen, das die gleiche Gesamtmenge an Peroxidverbindung anwendet, worin jedoch jeder Reaktor mit frischer Peroxidverbindung gespeist wird.

[0023] Eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens gemäß der Erfindung ist schematisch in [Fig. 1](#) dargestellt. In dieser bevorzugten Ausführungsform enthält der erste Reaktor **1** einen Teil des Katalysators, vorzugsweise in einem Fließbett **2**. Der Reaktor **1** wird mit einem ersten Teil des Olefins über eine Leitung **3** und anschließend über die Leitung **4** gespeist, und mit Lösungsmittel über die Leitung **4**, aus einem anderen Teil der Anlage kommend, wie in der Folge beschrieben wird. Im ersten Reaktor reagiert der erste Teil des Olefins mit der Peroxidverbindung in Gegenwart des Katalysators, um einen ersten Teil des Oxirans auszubilden. Das aus dem Reaktor **1** über die Leitung **6** austretende Milieu enthält das Lösungsmittel, den ersten Teil des Oxirans, nicht verbrauchte Peroxidverbindung und nicht umgewandeltes Olefin. Dieses Milieu passiert ein Filter **7** und wird über die Leitung **8** zum Behälter **9** geführt, worin es einer Entspannung unterworfen wird. Anschließend wird das Milieu über die Leitung **10** zu einer Destillationskolonne **11** geführt. Am Kopf dieser Destillationskolonne **11** wird ein Gemisch aus Oxiran und nicht umgewandeltem Olefin gewonnen. Dieses Gemisch wird über die Leitung **12** in einen Kondensator **13** geschickt, worin das Oxiran vom nicht umgewandelten Olefin getrennt wird. Das nicht umgewandelte Olefin wird über die Leitungen **14**, **3** und **4** in den Reaktor **1** recycelt. Über die Leitung **15** wird der erste Teil des Oxirans als Endprodukt gewonnen. Am Sumpf der Destillationskolonne **11** wird ein Milieu gewonnen, das das Lösungsmittel, im Reaktor **1** nicht verbrauchte Peroxidverbindung und gegebenenfalls einen Teil des nicht umgewandelten Olefins enthält. Dieses Milieu, von dem gegebenenfalls ein Teil über die Leitung **30** in den Reaktor **1** recycelt werden kann, wird über die Leitung **16** in einen zweiten Reaktor **17** transportiert, der einen anderen Teil des Katalysators enthält, vorzugsweise in Form eines Fließbettes **18**. Der zweite Reaktor **17** wird über die Leitung **19** mit einem zweiten Teil des Olefins beschickt. In dem zweiten Reaktor **17** reagiert der zweite Teil des Olefins mit der nicht verbrauchten, aus dem ersten Reaktor kommenden Peroxidverbindung in Gegenwart des Katalysators **18**, um einen zweiten Teil des Oxirans auszubilden. Die Bedingungen im zweiten Reaktor **17** sind vorzugsweise derart, dass die gesamte, aus dem ersten Reaktor kommende Peroxidverbindung verbraucht wird. Das den Reaktor **17** über die Leitung **20** verlassende Milieu enthält somit Lösungsmittel, den zweiten Teil des Oxirans und nicht umgewandeltes Olefin. Dieses Milieu passiert

ein Filter **21** und wird über die Leitung **22** in den Behälter **23** geführt, wo es einer Entspannung unterworfen wird. Anschließend wird das Milieu über die Leitung **24** in eine zweite Destillationskolonne **25** transportiert. Am Kopf dieser Destillationskolonne **25** wird ein Gemisch aus dem zweiten Teil des Oxirans und nicht umgewandeltem Olefin gewonnen. Dieses Gemisch wird über die Leitung **26** in einen Kondensator **27** geführt, der das Oxiran vom nicht umgewandelten Olefin trennt. Das nicht umgewandelte Olefin wird über die Leitungen **28**, **14**, **3** und **4** in den Reaktor **1** recycelt. Der zweite Teil des Oxirans wird über die Leitung **29** als Endprodukt gewonnen. Am Sumpf der Destillationskolonne **25** wird das Lösungsmittel gewonnen, das über die Leitung **4** in den ersten Reaktor **1** recycelt wird, sowie ein wässriger Abstrom, der über die Leitung **31** ausgeschleust wird.

[0024] Der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Katalysator enthält im Allgemeinen einen Zeolith als aktives Element und vorzugsweise einen Titanzeolith. Unter Titanzeolith soll ein Kieselsäure enthaltender Feststoff verstanden werden, der eine mikroporöse kristalline Struktur vom Zeolithtyp aufweist und worin mehrere Siliciumatome durch Titanatome ersetzt sind. Der Titanzeolith weist vorteilhaft eine kristalline Struktur vom Typ ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, MCM-41, ZSM-48 auf. Er kann auch eine Kristallstruktur vom Typ beta-Zeolith aufweisen, vorzugsweise frei von Aluminium. Die eine Infrarotabsorptionsbande bei ungefähr 950 bis 960 cm^{-1} aufweisenden Zeolithe sind gut geeignet. Die Titanzeolithe vom Silicalit-Typ werden bevorzugt. Jene, die der Formel $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$ entsprechen, worin x einen Wert von 0,0001 bis 0,5, vorzugsweise von 0,001 bis 0,05 aufweist, zeigen eine gute Leistung. Die unter dem Namen TS-1 bekannten Materialien dieser Type weisen eine kristalline mikroporöse Zeolithstruktur analog zu derjenigen des Zeoliths ZSM-5 auf.

[0025] Der im Verfahren gemäß der Erfindung eingesetzte Katalysator liegt vorzugsweise in Form von Teilchen vor, die durch Extrusion erhalten wurden, wie in der Patentanmeldung WO 99/28029 der Anmelderin beschrieben, oder nach einem Sprühverfahren, wie in der Patentanmeldung WO 99/25164 der Anmelderin beschrieben. Der Inhalt dieser beiden Patentanmeldungen wird durch Bezugnahme hier eingeschlossen.

[0026] Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Lösungsmittel kann unter den gesättigten, geraden oder verzweigten aliphatischen Alkoholen ausgewählt werden. Das alkoholische Lösungsmittel enthält im Allgemeinen bis zu 10 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome. Als Beispiele können Methanol und Ethanol genannt werden. Das Methanol wird bevorzugt.

[0027] Die im ersten Reaktor eingesetzte Lösungs-

mittelmenge beträgt im Allgemeinen wenigstens 25 Gew.-% des im ersten Reaktor vorliegenden flüssigen Reaktionsmilieus, insbesondere wenigstens 40 Gew.-%, beispielsweise wenigstens 50 Gew.-%. Üblicherweise liegt diese Menge nicht über 99 Gew.-%, insbesondere nicht über 95 Gew.-%.

[0028] Das Molverhältnis zwischen den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Mengen an Olefin und an Peroxidverbindung beträgt im Allgemeinen wenigstens 0,1, insbesondere wenigstens 0,2 und vorzugsweise wenigstens 0,5. Meistens beläuft sich dieses Molverhältnis auf höchstens 100, insbesondere auf höchstens 50 und vorzugsweise auf höchstens 25.

[0029] Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich sein.

[0030] Bei kontinuierlicher Ausführung wird im erfindungsgemäßen Verfahren die Peroxidverbindung im Allgemeinen im ersten Reaktor in einer Menge von wenigstens 0,005 Mol pro Stunde und pro Gramm im ersten Reaktor vorliegendem Katalysator eingesetzt, insbesondere von wenigstens 0,01 Mol. Die Peroxidmenge liegt üblicherweise unter oder bei 25 Mol und insbesondere unter oder bei 10 Mol. Eine Bevorzugung zeigt sich für eine Menge der Peroxidverbindung von über oder gleich 0,03 Mol und unter oder gleich 2,5 Mol.

[0031] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Peroxidverbindung vorteilhaft in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt. Im Allgemeinen enthält die wässrige Lösung wenigstens 2 Gew.-% an Peroxidverbindung, insbesondere wenigstens 5 Gew.-%. Meistens enthält sie höchstens 90 Gew.-% Peroxidverbindung, insbesondere 70 Gew.-%.

[0032] Die Temperatur der Umsetzung zwischen dem Olefin und der Peroxidverbindung kann von 10 bis 125°C variieren. In einer vorteilhaften Variante, wie in der Patentanmeldung EP 99/08703 der Anmelderin beschrieben, liegt sie über 35°C, um der progressiven Desaktivierung des Katalysators zu begegnen. Die Temperatur kann über oder gleich 40°C und vorzugsweise über oder gleich 45°C betragen. Eine Temperatur über oder gleich 50°C wird ganz speziell bevorzugt. Vorzugsweise liegt die Reaktionstemperatur unter 100°C.

[0033] Im Verfahren gemäß der Erfindung kann die Reaktion zwischen dem Olefin und der Peroxidverbindung bei Atmosphärendruck ablaufen. Sie kann auch unter Druck erfolgen. Generell liegt dieser Druck nicht über 40 bar. In der Praxis ist ein Druck von 20 bar gut geeignet.

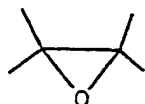
[0034] Die Peroxidverbindungen, die im Verfahren gemäß der Erfindung verwendet werden können,

sind jene Peroxidverbindungen, die eine oder mehrere Peroxidfunktionen (-OOH) enthalten, die Aktivsaurestoff freisetzen können und eine Epoxidation bewirken können. Das Wasserstoffperoxid und die Peroxidverbindungen, die unter den Bedingungen der Epoxidationsreaktion Wasserstoffperoxid produzieren können, sind gut geeignet. Das Wasserstoffperoxid wird bevorzugt.

[0035] Bei Verwendung von Wasserstoffperoxid kann es von Interesse sein, im erfindungsgemäßen Verfahren eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung im Rohzustand, das heißt ungereinigt, einzusetzen. Beispielsweise kann eine Lösung eingesetzt werden, die durch einfache Extraktion des Gemisches aus der Oxidation wenigstens eines Alkylanthrahydrochinons mit im Wesentlichen reinem Wasser (als "AO-Auto-Oxidationsverfahren" bekanntes Verfahren) ohne nachfolgende Waschbehandlung und/oder Reinigungsbehandlung erhalten wird. Diese Wasserstoffperoxid-Rohlösungen enthalten im Allgemeinen 0,001 bis 10 g/l an organischen Verunreinigungen, ausgedrückt in TOC (Total Organic Carbon). Üblicherweise enthalten sie Metallkationen (wie Alkali- oder Erdalkalimetalle, wie Natrium) und Anionen (wie Phosphate, Nitrate) in Mengen von 0,01 bis 10 g/l.

[0036] In einer Verfahrensvariante kann eine Wasserstoffperoxidlösung eingesetzt werden, die durch Direktsynthese, ausgehend von Sauerstoff und Wasserstoff in Gegenwart von Methanol, produziert worden ist.

[0037] Das nach dem Verfahren gemäß der Erfindung herstellbare Oxiran ist eine organische Verbindung, die eine Gruppe entsprechend der allgemeinen Formel:



enthält.

[0038] Im Allgemeinen enthält das Oxiran 2 bis 10 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 3 bis 6 Kohlenstoffatome. Die in vorteilhafter Weise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Oxirane sind das 1,2-Epoxipropen und das 1,2-Epoxi-3-chlorpropan. Das bevorzugte Oxiran ist das 1,2-Epoxipropen.

[0039] Die für das erfindungsgemäße Verfahren gut geeigneten Olefine enthalten im Allgemeinen 2 bis 10 Kohlenstoffatome und bevorzugt 3 bis 6 Kohlenstoffatome. Propylen, Butylen und Allylchlorid sind gut geeignet. Propylen und Allylchlorid werden bevorzugt. Propylen wird ganz besonders bevorzugt.

[0040] Im erfindungsgemäßen Verfahren kann es sich als interessant erweisen, den pH-Wert der flüssigen Phase zu regeln. Beispielsweise kann es von In-

teresse sein, den pH-Wert der flüssigen Phase während der Reaktion zwischen dem Olefin und der Peroxidverbindung auf einem Wert von 4,8 bis 6,5 zu halten, beispielsweise durch Zusetzen einer Base (Natriumhydroxid) zum Epoxidationsmilieu, wie in der Patentanmeldung WO 99/48882 der Anmelderin empfohlen wird (deren Inhalt durch Bezugnahme in die vorliegende Patentanmeldung einbezogen wird). Diese Base kann in einen einzigen Reaktor (beispielsweise den ersten Reaktor) oder in mehrere Reaktoren eingeführt werden. Vorzugsweise wird sie in jeden Reaktor eingebracht.

[0041] Die Reaktion zwischen Olefin und Peroxidverbindung kann in Gegenwart eines Salzes, wie Natriumchlorid, vorgenommen werden, wie in der Patentanmeldung WO EP 99/08703 der Anmelderin beschrieben wird (deren Inhalt durch Bezugnahme in die vorliegende Patentanmeldung aufgenommen wird). Dieses Salz kann in einen einzigen Reaktor (beispielsweise den ersten Reaktor) oder in mehrere Reaktoren eingebracht werden. Vorzugsweise wird es in jeden Reaktor eingeführt.

[0042] Es kann vorteilhaft sein, das Olefin im verdünnten Zustand in einem oder in mehreren Alkanen einzubringen. Beispielsweise kann in die Epoxidationsreaktoren ein Fluid eingetragen werden, das das Olefin und auch wenigstens 10 Vol. % (insbesondere 20 Vol. %, beispielsweise wenigstens 30 Vol. %) eines oder mehrerer Alkane enthält. Im Falle von Propylen kann dieses beispielsweise mit wenigstens 10 Vol. % Propan vermischt sein, wenn das nicht umgewandelte recycelte Propylen in den Reaktor eingeführt wird. In gleicher Weise kann es sich um eine Propylenquelle handeln, die unvollständig von Propan gereinigt worden ist.

[0043] Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung erläutern, ohne jedoch deren Umfang zu begrenzen.

[0044] Die Beispiele 1 und 2 wurden mit dem Programm ASPEN PLUS® der Firma ASPEN TECHNOLOGY INC. mit Hilfe der kinetischen Reaktionsparameter, die auf der Basis der beschriebenen Experimentalversuche bestimmt wurden, und der in der Literatur verfügbaren Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichte berechnet.

Beispiel 1 (zum Vergleich)

[0045] In diesem Beispiel wurde die Synthese von Propylenoxid in zwei, in Reihe angeordneten Reaktoren ohne Zwischenabtrennung des im ersten Reaktor gebildeten Propylenoxids ausgeführt.

[0046] 326,5 kmol/h Wasserstoffperoxid, verbunden mit 1100 kmol/h Wasser, wurden unter einem ausreichenden Druck zu 1500 kmol/h Methanol und 250

kmol/h Propylen zugemischt, um das gesamte Propylen bei der Reaktionstemperatur aufzulösen. Das Reaktionsgemisch wird kontinuierlich in einen Systemreaktor eingeführt, der 600 kg Katalysator enthält.

[0047] Der Reaktorabstrom wird bei einem ausreichenden Druck mit 200 kmol/h Propylen vermischt, um das gesamte Propylen bei der Reaktionstemperatur aufzulösen, und wird kontinuierlich bei 70°C in einen zweiten Systemreaktor eingebracht, der 600 kg Katalysator enthält.

[0048] Der Abstrom des zweiten Reaktors enthält 2,3 kmol/h nicht umgewandeltes Wasserstoffperoxid, 243,9 kmol/h Propylenoxid und 77,4 kmol/h an Nebenprodukten (hauptsächlich Methoxypropanol und Propandiol); die C₃-Ausbeute erreicht 74,7%, für einen Wasserstoffperoxid-Umwandlungsgrad von 99,3%.

Beispiel 2 (gemäß der Erfindung)

[0049] In diesem Beispiel wird die Synthese von Propylenoxid in zwei, in Reihe angeordneten Reaktoren mit Zwischenabtrennung des im ersten Reaktor gebildeten Propylenoxids ausgeführt.

[0050] 326,5 kmol/h Wasserstoffperoxid, zusammen mit 1100 kmol/h Wasser, werden unter einem ausreichenden Druck mit 1500 kmol/h Methanol und 250 kmol/h Propylen vermischt, um das gesamte Propylen bei der Reaktionstemperatur aufzulösen. Das Reaktionsgemisch wird kontinuierlich bei 70°C in einen Systemreaktor eingetragen, der 600 kg Katalysator enthält.

[0051] Der Reaktorabstrom wird zu einer Rektifikationskolonne geführt, die 50 theoretische Böden (darin eingeschlossen der Kondensator und der Aufkocher) enthält; die Einspeisung erfolgt in der Höhe des zehnten theoretischen Bodens (gezählt ausgehend vom Kondensator); die Kolonne wird bei 1,1 bar absolut (Druck am Kolonnenkopf) betrieben; die Temperatur des Kolonnenkopfes wird auf 40°C gehalten (Destillat partiell verdampft); das molare Rückflussverhältnis wird auf 1 fixiert; der Destillatdurchsatz wird derart eingestellt, dass am Kolonnenkopf 95% des in der Kolonneneinspeisung vorhandenen Propylenoxids wieder gewonnen werden.

[0052] Das am Kolonnensumpf abgezogene, an Propylenoxid verarmte Gemisch wird bei einem ausreichenden Druck mit 200 kmol/h Propylen vermischt, um das gesamte Propylen bei der Reaktionstemperatur aufzulösen, und wird kontinuierlich bei 70°C in einen zweiten Systemreaktor eingebracht, der 600 kg Katalysator enthält.

[0053] Der Abstrom aus dem zweiten Reaktor enthält 0,5 kmol/h nicht umgewandeltes Wasserstoffper-

oxid, 85,9 kmol/h Propylenoxid und 68,5 kmol/h Nebenprodukte (vorwiegend Methoxypropanol und Propandiol); das Destillat der Kolonne enthält 168,8 kmol/h Propylenoxid; die C₃-Ausbeute erreicht 78,0%, für einen Wasserstoffperoxid-Umwandlungsgrad von 99,9%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Oxiran durch Umsetzung eines Olefins mit einer Peroxidverbindung in Gegenwart eines Katalysators und eines Lösungsmittels in wenigstens zwei, in Reihe angeordneten Reaktoren, von denen jeder einen Teil des Katalysator enthält, wonach in einen ersten Reaktor ein erster Teil des Olefins, das Lösungsmittel und die Peroxidverbindung eingeführt werden, darin eine Epoxidation des ersten Teils des Olefins vorgenommen wird, um einen ersten Teil des Oxirans auszubilden, aus diesem Reaktor ein Milieu abgezogen wird, das den ersten Teil des gebildeten Oxirans, das Lösungsmittel, das nicht umgewandelte Olefin und gegebenenfalls die nicht verbrauchte Peroxidverbindung umfaßt, das Milieu in eine Destillationskolonne eingeführt wird, am Kopf der Kolonne der Hauptteil des gebildeten Oxirans und des nicht umgewandelten Olefins gewonnen wird, am Kolonnensumpf das an Oxiran verarmte Milieu gewonnen wird, das gegebenenfalls die nicht verbrauchte Peroxidverbindung enthält, in einen nachfolgenden Reaktor das an Oxiran verarmte Milieu und ein weiterer Teil des Olefins und gegebenenfalls ein weiterer Teil der Peroxidverbindung eingeführt werden, darin eine Epoxidation des anderen Teils des Olefins vorgenommen wird, um einen anderen Teil des Oxirans auszubilden, und der andere Teil des solcherart gebildeten Oxirans gewonnen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das aus dem nachfolgenden Reaktor austretende Milieu mit einem Gehalt an dem anderen Teil des Oxirans, Lösungsmittel, nicht umgewandeltem Olefin und gegebenenfalls nicht verbrauchter Peroxidverbindung in eine nachfolgende Destillationskolonne eingeführt wird, am Kopf dieser Kolonne der Hauptteil des anderen Teils des Oxirans und des nicht umgewandelten Olefins gewonnen wird und am Sumpf dieser Kolonne das Lösungsmittel und gegebenenfalls die nicht verbrauchte Peroxidverbindung gewonnen werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, worin das Verfahren in zwei, in Reihe angeordneten Reaktoren ausgeführt wird und worin das am Sumpf der zweiten Destillationskolonne gewonnene Milieu in den ersten Reaktor recycelt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das am Kopf der Destillationskolonne (erste und/oder nachfolgende) gewonnene Gemisch aus Oxiran und nicht umgewandeltem Olefin in einen

Kondensator eingeführt wird, worin das Oxiran vom nicht umgewandeltem Olefin abgetrennt wird, das zu einem der Reaktoren recycelt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin sämtliche Reaktoren identische Abmessungen aufweisen.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin der Katalysator in jedem Reaktor in Form von Teilchen vorliegt, von denen sich wenigstens ein Teil im fluidisierten Zustand befindet.

7. Verfahren nach Anspruch 6, worin das aus dem Reaktor (erster und/oder nachfolgender) austretende Milieu ein Filter passiert, bevor es in die Destillationskolonne (erste und/oder nachfolgende) eingeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin das in die Destillationskolonne (erste und/oder nachfolgende) eintretende Milieu zunächst einer Entspannung unterzogen wird, bevor es in diese Destillationskolonne eingeführt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin die gesamte Peroxidverbindung in den ersten Reaktor eingebracht wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, worin das Oxiran das Propylenoxid oder Epichlorhydrin ist, das Olefin Propylen oder Allylchlorid ist, die Peroxidverbindung Wasserstoffperoxid ist, das Lösungsmittel Methanol ist und der Katalysator TS-1 enthält.

11. Verfahren nach Anspruch 10, worin Wasserstoffperoxid, Wasser, Methanol und Propylen unter Druck in den ersten Reaktor, welcher Katalysator enthält, kontinuierlich eingebracht werden, das aus dem ersten Reaktor abgezogene Milieu der Destillationskolonne zugeführt wird, an deren Kopf Propylenoxid gewonnen wird, das am Kolonnensumpf abgezogene, an Propylenoxid verarmte Milieu unter Druck anschließend mit Propylen gemischt und kontinuierlich in den zweiten, Katalysator enthaltenden Reaktor eingeführt wird und das aus dem zweiten Reaktor austretende Milieu gewonnen wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, in dem drei Reaktoren in Reihe verwendet werden.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

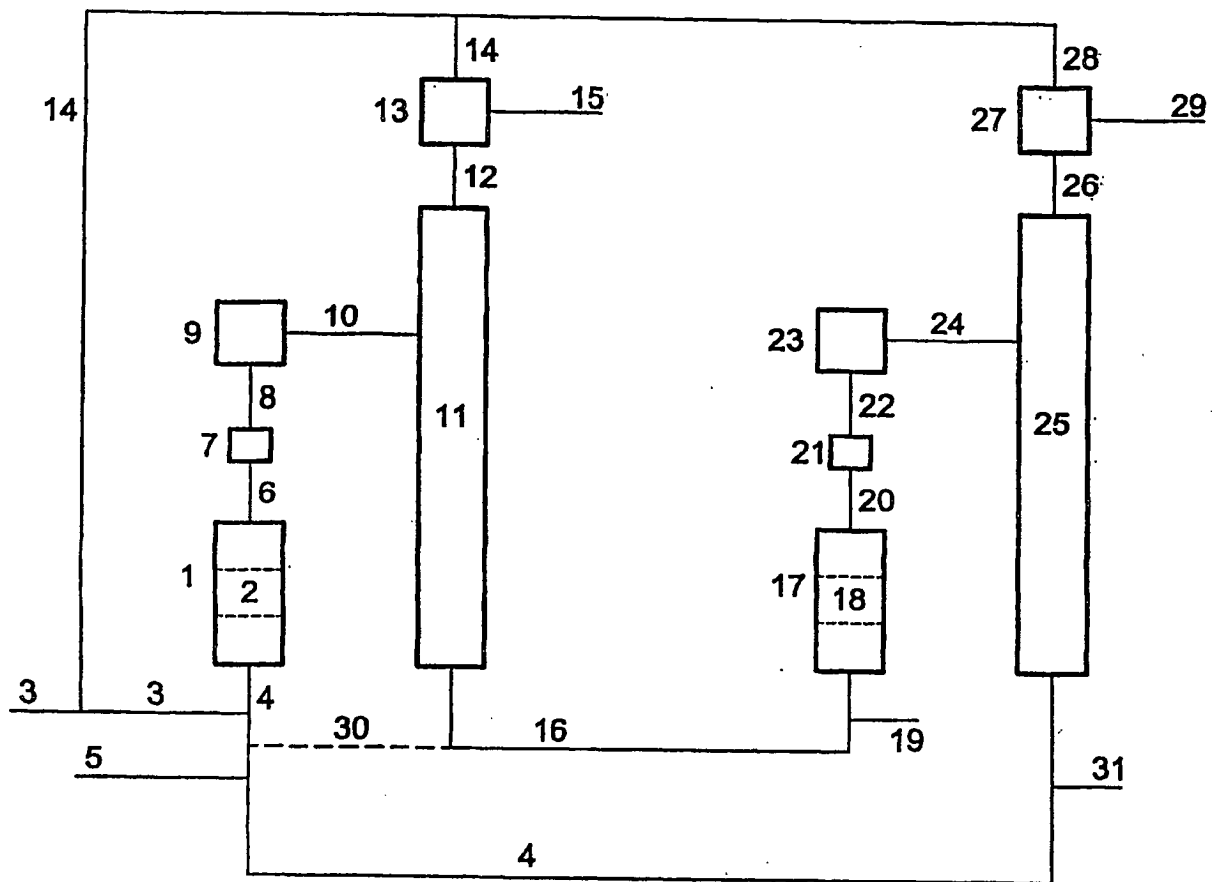


Fig. 1