



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation³ : C07D301/16, 303/04, 303/14 C07D303/42	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 84/ 04920 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Dezember 1984 (20.12.84)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP84/00160 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Mai 1984 (25.05.84) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 33 20 219.2 (32) Prioritätsdatum: 3. Juni 1983 (03.06.83) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE). (72) Erfinder: DIECKELMANN, Gerhard ; Luisenstrasse 19, D-4010 Hilden (DE). ECKWERT, Klemens ; Heinrich-Lerschweg 54, D-4000 Düsseldorf (DE). JEROMIN, Lutz ; Am Bandsbusch 88, D-4010 Hilden (DE). PEUKERT, Eberhard ; Dürerweg 15, D-4010 Hilden (DE). STEINBERNER, Udo ; Gerhard-Hauptmann Strasse 44, D-4006 Erkrath 1 (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: CONTINUOUS, CATALYTIC EPOXIDATION OF OLEFINIC DOUBLE BONDS WITH HYDROGEN PEROXIDE AND FORMIC ACID (54) Bezeichnung: KONTINUIERLICHE, KATALYTISCHE EPOXIDATION VON OLEFINISCHEN DOPPELBINDUNGEN MIT WASSERSTOFFPEROXID UND AMEISENSÄURE (57) Abstract In a multi-step process of continuous epoxidation of double bonds of olefins positioned at the center or at the end of the chain, comprising more than 12 atoms of carbon, unsaturated fatty acids and esters thereof, as well as unsaturated alcohols of which the alkyl radical comprises from 8 to 18, preferably 18, atoms of carbon, and triglycerides, preferably soya bean oil, with the use of performic acid formed in situ from hydrogen peroxide and formic acid, the reactance, olefin and hydrogen peroxide/formic acid, are brought to a cascade reaction consisting of at least 3 steps at atmospheric pressure in cross-counter current. The olefin phase is then taken into the first reaction stage, the hydrogen peroxide and the formic acid are added in separate flows at the last but one reaction stage and the olefin and hydrogen peroxide/formic acid phases (acid water phase) are separated from each other after each reaction stage in a phase separator. The phase containing the olefin passes successively through the reaction stages I to n, whereas the acid water after the reaction stage (n - 1) passes through the reaction stages (n - 2) to II in opposite direction to the olefin phase, and finally through the stages n and I; the reaction temperature is in the range of 50 to 80°C in the reactors, but between 15 and 60°C in the phase separators. (57) Zusammenfassung In einem mehrstufigen Verfahren zur kontinuierlichen Epoxidation von Doppelbindungen end- und innenständiger Olefine mit mehr als 12 C-Atomen, ungesättigter Fettsäuren und deren Ester sowie ungesättigter Alkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 18, C-Atomen im Alkylrest und Triglyceriden, vorzugsweise Sojaöl, unter Verwendung von in situ aus Wasserstoffperoxid und Ameisensäure gebildeter Perameisensäure, führt man die Reaktanden Olefin und Wasserstoffperoxid/Ameisensäure in einer mindestens 3 stufigen Reaktionskaskade bei Umgebungsdruck im Kreuz gegenstrom. Dabei wird die olefinische Phase in die erste Reaktionsstufe eingesetzt, das Wasserstoffperoxid und die Ameisensäure in getrennten Strömen der vorletzten Reaktionsstufe zudosiert und die Olefin- und die Wasserstoffperoxid/Ameisensäure-Phase (Sauerwasserphase) nach jeder Reaktionsstufe in einem Phasenabscheider voneinander getrennt. Die olefinhaltige Phase durchläuft nacheinander die Reaktionsstufen I bis n, während das Sauerwasser nach der Reaktionsstufe (n - 1) die Reaktionsstufen (n - 2) bis II im Gegenstrom zur Olefinphase und anschliessend die Stufen n und I durchläuft und die Reaktionstemperatur in den Reaktoren 50 - 80°C, in den Phasenabscheidern jedoch 15 - 60°C beträgt.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	KR	Republik Korea
AU	Australien	LI	Liechtenstein
BE	Belgien	LK	Sri Lanka
BG	Bulgarien	LU	Luxemburg
BR	Brasilien	MC	Monaco
CF	Zentrale Afrikanische Republik	MG	Madagaskar
CG	Kongo	MR	Mauritanien
CH	Schweiz	MW	Malawi
CM	Kamerun	NL	Niederlande
DE	Deutschland, Bundesrepublik	NO	Norwegen
DK	Dänemark	RO	Rumänien
FI	Finnland	SD	Sudan
FR	Frankreich	SE	Schweden
GA	Gabun	SN	Senegal
GB	Vereinigtes Königreich	SU	Soviet Union
HU	Ungarn	TD	Tschad
JP	Japan	TG	Togo
KP	Demokratische Volksrepublik Korea	US	Vereinigte Staaten von Amerika

-1-

05

10

Kontinuierliche, katalytische Epoxidation von
olefinischen Doppelbindungen mit Wasserstoffperoxid
und Ameisensäure

15

20

Die Erfindung betrifft ein mehrstufiges Verfahren zur kontinuierlichen Epoxidation von Doppelbindungen end- und innenständiger Olefine mit mehr als 12 C-Atomen, ungesättigter Fettsäuren und deren Ester sowie ungesättigter Alkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 18, C-Atomen im Alkylrest und Triglyceriden, vorzugsweise Sojaöl, mit Wasserstoffperoxid und Ameisensäure in Gegenwart eines Katalysators.

25

30

Die Epoxidierung ungesättigter Fettsäurederivate, in erster Linie von Sojabohnenöl, wird in großem Maßstab betrieben. Man erhält dadurch mit Polyvinylchlorid (PVC) verträgliche Weichmacher, die gleichzeitig als Stabilisatoren, hauptsächlich gegen Wärmebeanspruchung, wirken (Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie, Verlag Chemie Weinheim (1975), Bd. 10, 574). Nach Gutachten des Bundesgesundheitsamtes und der Food and Drug Administration ist epoxidiertes Sojabohnenöl auch als Additiv für Kunststoffe zugelassen, die Kontakt mit Lebensmitteln haben.



- 2 -

Als Epoxidierungsmittel wird heute Perameisensäure bevorzugt, die sich in situ aus Ameisensäure und Wasserstoffperoxid generieren lässt. Die Reaktion läuft in einem heterogenen Gemisch aus persäurehaltiger wässriger Phase und Ölphase bei leicht erhöhter Temperatur (50 - 80°C) ab.

Es ist bekannt, daß die Durchführung chemischer Prozesse in einer kontinuierlichen Rührkesselkaskade gegenüber dem diskontinuierlichen Rührkesselverfahren aufgrund des Verweilzeitspektrums schlechtere Umsätze und Ausbeuten liefert, da ein entsprechender Umsatz nur nach einer längeren mittleren Verweilzeit oder durch hohe Überschüsse eines oder mehrerer Reaktionspartner erzielt werden kann. Im Verfahren der Epoxidation von Fettsäurederivaten kann die Verweilzeit nicht beliebig erhöht werden, ohne daß die Epoxidausbeute darunter leidet, da bei der Epoxidation unerwünschte Epoxidfolgeprodukte durch Ringöffnungsreaktionen entstehen, die im wesentlichen durch die eingesetzte Ameisensäure initiiert werden. Aus dem gleichen Grunde kann auch die Konzentration an Ameisensäure nicht über einen bestimmten Wert gesteigert werden.

Außerdem ist es aus Gründen der Arbeitssicherheit notwendig, die Konzentration an Perameisensäure möglichst niedrig zu halten, da diese stark oxidierende Säure beim Erhitzen oder bei Kontakt mit Metallen wie z.B. Eisen oder Kupfer oder stark reduzierenden Verbindungen explosiv abreagieren kann.

Als einzige Möglichkeit zur Erzielung hoher Ausbeuten im kontinuierlichen Verfahren in der Rührkesselkaskade bleibt die Erhöhung des H_2O_2 -Überschusses gegenüber dem diskontinuierlichen Verfahren.



Die Qualität des olefinischen Ausgangsmaterials und der entsprechenden Epoxide wird im wesentlichen durch zwei Kennzahlen erfasst, nämlich die Iodzahl (IZ) und den Epoxidwert (EPO). Während die Iodzahl ein Maß für die Anzahl der ungesättigten Doppelbindungen ist, gibt der Epoxidwert den prozentualen Anteil (Gewichtsprozent) Epoxidsauerstoff an; er ist somit ein Maß für die Epoxidausbeute. Die Qualität des Epoxids ist umso besser, je höher der Epoxidwert und je niedriger die Iodzahl liegen.

Beispielsweise ist ein Sojaölepoxid sehr guter Qualität durch $IZ \leq 2,5$ und $EPO \geq 6,5$ charakterisiert, bei guter Qualität werden Werte von $IZ \leq 5,0$ und $EPO \geq 6,3$ erreicht. Sojaölepoxid mit einer Iodzahl über 5,0 oder einem Epoxidwert unter 6,3 wird als anwendungstechnisch minderwertig betrachtet. Das Ziel eines Epoxidationsverfahrens muß es also sein, Epoxid herzustellen, das sowohl eine niedrige Iodzahl als auch einen hohen Epoxidwert aufweist.

Während eine niedrige Iodzahl, die einem hohen Umsatz entspricht, auch bei geringem Überschuss an Wasserstoffperoxid stets durch eine entsprechend lange Verweilzeit erzielt werden kann, gibt es für die maximale Epoxidausbeute eine optimale Verweilzeit. Wird diese überschritten, so fällt der Epoxidwert wieder ab.

Beim Kaskadenverfahren sowie bei der diskontinuierlichen Epoxidation nimmt die Dichte der schwereren wässrigen Phase, im folgenden auch als "Sauerwasser" bezeichnet, mit fortschreitender Reaktion ab, während die Dichte der öligen Phase zunimmt. Der Dichteunterschied zwischen den Phasen wird sehr klein, was eine Trennung der Phasen durch Schwerkraftabscheidung er-



- 4 -

05 schwert. Außerdem ruft die bei der Epoxidation entstehende Wärme im Abscheider infolge von Temperaturgradienten Konvektionsströmungen hervor, die von aufsteigenden Gasblasen, die sich bei der Zersetzung der wässrigen Phase bilden, noch verstärkt werden.

10 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, im folgenden als "Kreuzgegenstromverfahren" bezeichnet, ist es trotzdem gelungen, eine gute Phasentrennung durch Schwerkraftabscheidung zu erreichen. Es werden in jeder Reaktionsstufe Konzentrationen verwirklicht, die eine zur Phasentrennung hinreichend große Dichtedifferenz zwischen wässriger und öligler Phase gewährleisten. Die Abscheidung wird weiterhin begünstigt durch Füllkörper aus
15 Glas oder Keramik.

Die Erfindung betrifft demgemäß ein mehrstufiges Verfahren zur kontinuierlichen Epoxidation von Doppelbindungen end- und innenständiger Olefine mit mehr als 12
20 C-Atomen, ungesättigter Fettsäuren und deren Ester sowie ungesättigter Alkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 18 C-Atomen im Alkylrest und Triglyceriden, vorzugsweise Sojaöl, unter Verwendung von in situ aus Wasserstoffperoxid und Ameisensäure gebildeter Perameisensäure, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die
25 Reaktanden Olefin und Wasserstoffperoxid/Ameisensäure in einer mindestens 3stufigen, vorzugsweise 4stufigen, Reaktionskaskade, deren einzelne Stufen aus je einem Rührkesselreaktor und einem Phasenabscheider bestehen, bei Umgebungsdruck im Kreuzgegenstrom führt, wobei die
30 Olefinphase in die erste Reaktionsstufe, das Wasserstoffperoxid und die Ameisensäure in getrennten Strömen der vorletzten Reaktionsstufe zudosiert und die Olefin- und die Wasserstoffperoxid/Ameisensäure-Phase
35 (Sauerwasserphase) in jeder Reaktionsstufe nach Aus-



tritt aus dem Reaktor in einem Phasenabscheider voneinander getrennt werden, wobei die Olefinphase nacheinander die Reaktionsstufen I bis n durchläuft, während das Sauerwasser nach der Reaktionsstufe (n-1) die Reaktionsstufen in der Reihenfolge (n-2) bis II im Gegenstrom zur Olefinphase und anschließend die Stufen n und I durchläuft und die Reaktionstemperatur in den Reaktoren 50 - 80°C, bevorzugt 60 - 70°C, in den Phasenabscheidern jedoch 15 - 60°C, bevorzugt 40 - 50°C beträgt.

Wird eine Reaktionsstufenzahl mit $n \neq IV$ gewählt, so gilt für die Führung der Phasen mit den Reaktanden: Die olefinische Phase durchläuft die Anzahl der Reaktionsstufen immer in steigender Reihenfolge von I bis n. Für die Reaktionspartner Wasserstoffperoxid und Ameisensäure liegt die Hauptzugabestelle im Reaktor der Stufe (n-1). Nach dem Durchlauf bis zur Reaktionsstufe II im Gegenstrom zur olefinischen Phase wird die Sauerwasserphase über die n-te Stufe zur Reaktionsstufe I geführt. Eine je nach Art der olefinischen Phase erforderliche Aufteilung des Wasserstoffperoxid- und/oder des Ameisensäurestroms erfolgt auf Reaktoren der Stufen II bis (n-1). Ein der n-ten Stufe nachgeschalteter Nachreaktionsbehälter wird hierbei nicht als eigenständige Reaktionsstufe gezählt, da zu dieser Einheit kein Phasenabscheider gehört.

Um eine gute Phasentrennung zu erreichen, ist es wichtig, daß die Reaktion im Phasenabscheider sofort gestoppt und die Zersetzung der bereits abgeschiedenen wässrigen Phase unterbunden wird. Aus diesem Grund besitzt jeder Abscheider zwei eingebaute, voneinander unabhängig betriebene Wärmetauscher zur Kühlung der olefinhaltigen und der wässrigen Phase. Die wässrige



- 6 -

- Phase wird möglichst kalt gehalten, um Zersetzungsverluste an Wasserstoffperoxid und Ameisensäure zu vermeiden und die Abscheidung der wässrigen Phase aus der olefinhaltigen Phase nicht durch aufsteigende CO_2 -Bläschen, die bei der Zersetzung der Perameisensäure entstehen, zu beeinträchtigen. Die wässrige Phase wird dazu auf eine Temperatur von 15 - 40°C, bevorzugt 20°C, gekühlt.
- Da die Dichtedifferenz zwischen olefinhaltiger und wässriger Phase mit fallender Temperatur abnimmt, darf das Gemisch aus homogener olefinhaltiger Phase und disperser wässriger Phase im Abscheider nicht zu stark gekühlt werden. Die Temperaturen in der olefinhaltigen Phase liegen deshalb zwischen 30 und 60°C und damit bis zu 30°C niedriger als die Reaktortemperatur der entsprechenden Stufe. Dadurch wird auch ein unkontrolliertes Nachreagieren, das je nach Konzentrationsverhältnissen bei 50 - 70°C einsetzt, verhindert.
- Das aus dem Reaktor austretende heiße Reaktionsgemisch wird unterhalb der Phasengrenze dem Abscheider zugeführt. Es steigt aufgrund der Dichtedifferenz nach oben und durchströmt die kalte wässrige Phase, wobei es sich abkühlt und die Reaktion gestoppt wird. Außerdem wird beim Durchströmen der wässrigen Phase bereits ein Teil des Sauerwassers aus dem Reaktionsgemisch abgeschieden.
- Durch die Trennung der Phasen wird beim Kreuzgegenstromverfahren eine Anlagenschaltung ermöglicht, mit der, im Vergleich zu dem diskontinuierlichen Verfahren, bei gleichem Überschuss an H_2O_2 höhere Epoxid- ausbeuten bzw. gleiche Epoxidausbeuten bei geringerem Überschuss an H_2O_2 erzielt werden. Die Zugabe der Re-



- 7 -

aktionspartner erfolgt derart, daß auch eine unvollkommene Trennung der Phasen infolge der Löslichkeit von Wasserstoffperoxid und Ameisensäure in der olefinhaltigen Phase nicht zu Sauerwasserverlusten führt.

05

Die kontinuierliche Umsetzung von olefinische Doppelbindungen enthaltenden Verbindungen zu den entsprechenden Epoxiden erfolgt in einer mehrstufigen Anlage, die bei Umgebungsdruck nach dem Mischer-Abscheider-Prinzip arbeitet und deren Fließschema in Fig. 1 dargestellt ist.

10

Jede Stufe besitzt einen Rührbehälter als Reaktor 1, 3, 5, 7 und 9, in dem die Reaktion in flüssiger Phase stattfindet. Das aus dem Reaktor austretende Gemisch aus teilweise epoxidiertem Olefin, Wasserstoffperoxid, Ameisensäure, Wasser und Katalysator, wird im Abscheider 2, 4, 6 und 8 getrennt in eine wässrige Phase, bestehend aus Wasserstoffperoxid, Ameisensäure, Wasser und Katalysator, sowie eine olefinische Phase, bestehend aus entsprechend der jeweiligen Reaktionsstufe epoxidiertem Olefin und gelösten oder dispergierten Anteilen der wässrigen Phase. Die olefinische und die wässrige Phase werden anschließend den Reaktoren voneinander verschiedener Stufen zugeführt (durchgezogene bzw. unterbrochene Linien).

15

20

25

Die Zugabe des olefinische Doppelbindungen enthaltenden Reaktionspartners erfolgt im Reaktor 1. Anschließend durchläuft er die Abscheider und Reaktoren in der Reihenfolge aufsteigender Zahlen von 2 bis 9. Im Reaktor 5 werden 70 %iges Wasserstoffperoxid zusammen mit dem Katalysator und 85 %iger Ameisensäure zudosiert. Die wässrige Phase durchläuft die Reaktoren und Ab-

30

35



- 8 -

scheider in der Reihenfolge 5 - 6 - 3 - 4 - 7 - 8 - 1 - 2. Das im Abscheider 6 in der Olefinphase gelöste und mitgeschleppte hochkonzentrierte Sauerwasser wird im Reaktor 7 mit der niedrig konzentrierten wässrigen Phase aus dem Abscheider 4 ausgewaschen und anschließend nach Abtrennung von der olefinhaltigen Phase im Abscheider 8 dem Reaktor 1 zugeführt. Die olefinische Phase aus dem Abscheider 8 gelangt zusammen mit dem nicht abgetrennten Sauerwasser in den Nachreaktionsbehälter 9, wo das mitgeschleppte Wasserstoffperoxid noch weiter abgebaut wird.

Die Temperaturen in den Reaktoren werden durch indirekte Kühlung konstant gehalten und betragen 50 bis 80°C, bevorzugt 70°C, in den Reaktoren 1, 3, 5 und 7; im Nachreaktionsbehälter 9 beträgt die Temperatur 40 bis 60°C, bevorzugt 50°C. Die mittlere Verweilzeit pro Reaktor beträgt 1,5 bis 2 h in den Reaktoren 1, 3, 5 und 7 und 3 - 8 h im Nachreaktionsbehälter 9.

Die Abscheider haben die gleichen Nutzvolumina wie die Reaktoren der entsprechenden Stufen. Die Verweilzeit der wässrigen Phase soll so gering sein, wie es aus konstruktiven Gründen möglich ist, um Zersetzungsverluste zu vermeiden und instationäre Betriebsschwankungen, wie sie beispielsweise beim Anfahren der Anlage auftreten, schnell ausgleichen zu können.

Durch die Kühlung der Abscheider liegen die Temperaturen der den Reaktoren zugeführten Mengenströme niedriger als die entsprechenden Reaktionstemperaturen, d.h. die Reaktoren werden teilweise durch die Einsatzmengenströme gekühlt und dadurch die Kühlsysteme der Reaktoren entlastet.



Beim Kreuzgegenstromverfahren ist ein völliger Verzicht auf den Einsatz eines Katalysators möglich. Es können aber zur Verkürzung der Verweilzeit die für die in-situ-Epoxidation bekannten Katalysatoren, wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure, eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Hydroxyethan-1,2-diphosphonsäure (HEDP), da diese Säure nicht nur katalytisch, sondern auch stabilisierend auf H_2O_2 wirkt, so daß nur geringe Zersetzungsverluste an Wasserstoffperoxid auftreten.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1:

In einer vierstufigen Mixer-Settler-Anlage wurde kontinuierlich 40 kg/h Sojaöl mit einer Jodzahl von 130, was einem theoretisch erreichbaren Epoxidwert (Epoxidsauerstoffgehalt) von 7,57 entspricht, im Kreuzgegenstrom epoxidiert. Die Reaktoren und Abscheider besaßen jeweils ein Nutzvolumen von 100 l.

Die Führung der Stoffströme zeigt schematisch Fig. 2. In der dritten Stufe wurden 10,9 kg/h (1,1 mol/mol Doppelbindung (DB)) 70 %iges Wasserstoffperoxid und 1,88 kg/h (0,17 mol/mol DB) 85 %ige Ameisensäure zudosiert. Zur Stabilisierung der wässrigen Phase wurden dem H_2O_2 -Einsatzstrom 0,1 kg/h Hydroxyethan-1,2-diphosphonsäure zugemischt. In jedem Abscheider wurden die Ölphase und die wässrige Phase separat gekühlt, so daß die Temperatur der Ölphase etwa 45°C und die der wässrigen Phase 20°C betrug. Die Reaktion wurde in allen Reaktoren bei 70°C durchgeführt.



Man erhielt ein Sojaölepoxid mit einem Epoxidsauerstoffgehalt von 6,47 % und einer Jodzahl von 5,6. Das Sauerwasser verließ die Anlage mit einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 6,2 Gew. %.

05

Beispiel 2:

Beispiel 2 wurde durchgeführt wie Beispiel 1, jedoch mit einem zusätzlichen Nachreaktionsbehälter von 300 l Nutzvolumen, in dem die noch vorhandenen Doppelbindungen mit in der Olefinphase gelösten und dispergierten Bestandteilen der wässrigen Phase bei einer Tempertaur von 50°C weiter umgesetzt wurden (Fig. 3). Dadurch stieg der Epoxidwert auf 6,55, und die Jodzahl wurde auf 2,8 abgebaut.

15

Beispiel 3:

Gegenüber Beispiel 2 wurde der H_2O_2 -Einsatz auf 11,9 kg/h (1,2 mol/mol DB) erhöht und die Ameisensäure gemäß Fig. 4 auf die zweite und dritte Stufe aufgeteilt, so daß in der zweiten Stufe 0,03 mol/mol DB und in der dritten Stufe 0,14 mol/mol DB zudosiert wurden. Die Reaktortemperatur der vierten Stufe wurde auf 60°C gesenkt; alle übrigen Temperaturen entsprachen denen des Beispiels 2. Das erhaltene Epoxid besaß einen Epoxidwert von 6,62 und eine Jodzahl von 2,2.

25

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel):

30

Dieses Beispiel wurde durchgeführt wie Beispiel 1, jedoch ohne Kühlung der Abscheider, so daß das Reaktionsgemisch bei etwa 60°C in den Abscheidern nachreagierte, wodurch sich die Phasentrennung deutlich

35



- 11 -

verschlechterte. Man erhielt lediglich einen Epoxidwert von 5,88 und eine Jodzahl von 17,5.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel):

05

Die Stoffströme wurden im Gegenstrom entsprechend Fig. 5 geführt. Die Einsatzmengen sowie die Temperaturen der Reaktoren und Abscheider entsprachen denen des Beispiels 1. Obwohl das Wasserstoffperoxid der wässrigen Phase bis auf 5,0 Gew.% abgebaut wurde, besaß das Epoxid lediglich einen Epoxidwert von 6,03, bei einer Jodzahl von 8,2, da ein Teil des hochkonzentrierten Sauerwassers in der vierten Stufe durch die Ölphase infolge unvollständiger Phasentrennung ausgeschleust wurde.

15

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel):

20

Das eingesetzte Sojaöl wurde in einer vierstufigen Gleichstromkaskade (keine Abscheider) epoxidiert (Fig. 6). Die Einsatzmengen betrugen 40 kg/h Sojaöl, 11,9 kg/h (1,2 mol/mol DB) 70%iges Wasserstoffperoxid, 1,88 kg/h (0,17 mol/mol DB) 85%ige Ameisensäure und 0,1 kg/h Hydroxyethan-1,2-diphosphonsäure. Alle Reaktionskomponenten wurden in der ersten Stufe zudosiert und durchliefen anschließend die Stufen II, III und IV. Die Reaktoren waren identisch mit denen des Beispiels 1. Die Reaktionstemperatur betrug in allen Reaktoren 70°C.

25

30

Mit diesen Reaktionsbedingungen erreichte man einen Epoxidwert von 6,37 und eine Jodzahl von 4,7. Das eingesetzte Wasserstoffperoxid wurde auf 14,8 Gew.% (bezogen auf die wässrige Phase der vierten Stufe) abgebaut.

35



- 12 -

Beispiel 7:

Ocenol^R (ein ungesättigter Fettalkohol der Kettenlänge C16/18 mit einer Jodzahl von 88,3) wurde in einer fünf-
stufigen Mixer-Settler-Anlage entsprechend Fig. 7 ep-
oxidiert. Die Reaktoren und Abscheider besaßen jeweils
ein Nutzvolumen von 100 l. Die Einsatzmengen betrugen
60 kg/h des ungesättigten Fettalkohols, 15,2 kg/h
(1,5 mol/mol DB) 70%iges Wasserstoffperoxid, 4,52 kg/h
(0,4 mol/mol DB) 85%ige Ameisensäure und 0,14 kg/h
Hydroxyethan-1,2-diphosphonsäure, die dem Wasserstoff-
peroxid zugemischt wurde. Wegen der Löslichkeit von
Wasserstoffperoxid und Ameisensäure in der Alkoholpha-
se wurde der Wasserstoffperoxideinsatz auf die dritte
und vierte Stufe, der Ameisensäureeinsatz auf die zwei-
te und dritte Stufe aufgeteilt. Die Reaktion erfolgte
bei 70°C in den Stufen I bis IV und bei 60°C in der
Stufe V. In den Abscheidern wurde die Olefinphase auf
50°C und die wässrige Phase auf 20°C gekühlt.

Das auf diese Weise hergestellte Epoxid besaß einen
Epoxidwert von 4,1 bei einer restlichen Jodzahl von
2,1, was einer Ausbeute von 77,8% und einem Umsatz von
97,6% entsprach.

Beispiel 8:

In einer fünfstufigen Mixer-Settler-Anlage wurde das
n-Olefin Dodecen-1 kontinuierlich gemäß Fig. 8 epoxi-
diert. Ausgehend von einer Jodzahl von 148,2, könnte
ein theoretischer Epoxidwert von 8,54 erreicht werden.

In der ersten Stufe wurden 12 kg/h Olefin und in der
vierten Stufe 4,42 kg/h (1,3 mol/mol DB) 70 %iges Was-
serstoffperoxid zusammen mit 0,05 kg/h HEDP eingesetzt.
Die 85 %ige Ameisensäure wurde zu gleichen Teilen auf
die Stufen II, III und IV aufgeteilt, um die Zerset-



- 13 -

zungsverluste gering zu halten. Insgesamt wurden 2,275 kg/h (0,6 mol/mol DB) Ameisensäure eingesetzt.

- 05 Die Reaktoren und Abscheider besaßen jeweils ein Nutzvolumen von 100 l. Die Temperatur betrug in allen Reaktoren 60°C; in den Abscheidern wurde die Temperatur der Olefinphase auf 40°C, die der Sauerwasserphase auf 20°C gehalten.
- 10 Unter diesen Reaktionsbedingungen wurde ein Epoxidwert von 4,58 und eine Jodzahl von 47,7 erreicht. Dies entsprach einer Ausbeute von 53,6 % bei einem Umsatz von 68,2 %. Das Sauerwasser verließ die Anlage mit einer H_2O_2 -Konzentration von 6,7 %.



Patentansprüche

1. Mehrstufiges Verfahren zur kontinuierlichen Epoxidation von Doppelbindungen end- und innenständiger Olefine mit mehr als 12 C-Atomen, ungesättigter Fettsäuren und deren Ester sowie ungesättigter Alkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 18 C-Atomen im Alkylrest und Triglyceriden, vorzugsweise Sojaöl, unter Verwendung von in situ aus Wasserstoffperoxid und Ameisensäure gebildeter Perameisensäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktanden Olefin und Wasserstoffperoxid/Ameisensäure in einer mindestens 3stufigen Reaktionskaskade, deren einzelne Stufen aus je einem Rührkesselreaktor und einem Phasenabscheider bestehen, bei Umgebungsdruck im Kreuzgegenstrom führt, wobei die Olefinphase in die erste Reaktionsstufe eingesetzt wird, das Wasserstoffperoxid und die Ameisensäure in getrennten Strömen der vorletzten Reaktionsstufe zudosiert und die Olefin- und die Wasserstoffperoxid/Ameisensäure-Phase (Sauerwasserphase) in jeder Reaktionsstufe nach Austritt aus dem Reaktor in einem Phasenabscheider voneinander getrennt werden und die olefinische Phase nacheinander die Reaktionsstufen I bis n durchläuft, während das Sauerwasser nach der Reaktionsstufe (n-1) die Reaktionsstufen (n-2) bis II im Gegenstrom zur Olefinphase und anschließend die Stufen n und I durchläuft und die Reaktionstemperatur in den Reaktoren 50 - 80°C, in den Phasenabscheidern jedoch 15 - 60°C beträgt.

30

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der letzten Reaktionsstufe nach Abtrennung des Sauerwassers im Abscheider der letzten Reaktionsstufe ein weiterer Rührreaktor für die Olefin-Epoxidphase

35



05 nachgeschaltet ist, der mit einer Temperatur von 30 - 70°C betrieben wird und in dem die in der Olefin-Epoxidphase gelösten und suspendierten Anteile an Wasserstoffperoxid und Ameisensäure bzw. Perameisensäure mit den noch nicht zur Reaktion gebrachten Doppelbin-

10 dungen des Olefins reagieren können.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Ameisensäurestrom zwischen der zweiten und (n-1)ten Reaktionsstufe verteilt zudosiert wird.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasserstoffperoxid aufgeteilt auf mehrere Reaktionsstufen zwischen der zweiten und der (n-1)ten Reaktionsstufe zugeführt wird.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß mit der Sauerwasserphase einer Reaktionsstufe ein Umwälzkreislauf zwischen Phasenabscheider und Reaktor der gleichen Reaktionsstufe betrieben wird, so daß der Anteil an Sauerwasserphase gegenüber dem des Olefins im Reaktor erhöht wird.

25 6. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Phasenabscheider der Reaktionsstufen mit einer abgestuften Kühlung betrieben werden, wobei die schwerere Sauerwasserphase auf 15 - 40°C, die leichtere Olefin-/Epoxidphase auf eine Temperatur von 30 - 60°C gekühlt wird.

30 7. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur in den Reaktoren 60 - 70°C, in den Phasenabscheidern 40 - 50°C beträgt.

35



- 16 -

05 8. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschichtlage zwischen Olefin-/Epoxid- und Sauerwasserphase in den Abscheidern so eingestellt wird, daß das Volumenverhältnis zwischen Sauerwasserphase und Olefin-/Epoxidphase in den Abscheidern kleiner oder höchstens gleich dem der Dosierströme wird, so daß die mittlere Verweilzeit der Sauerwasserphase kleiner oder höchstens gleich der der Epoxidphase wird.

10 9. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheider zum Verhindern von Konvektionsströmungen ggfls. eine Füllung aus Glas- oder Keramik-Füllkörpern aufweisen.



1/8

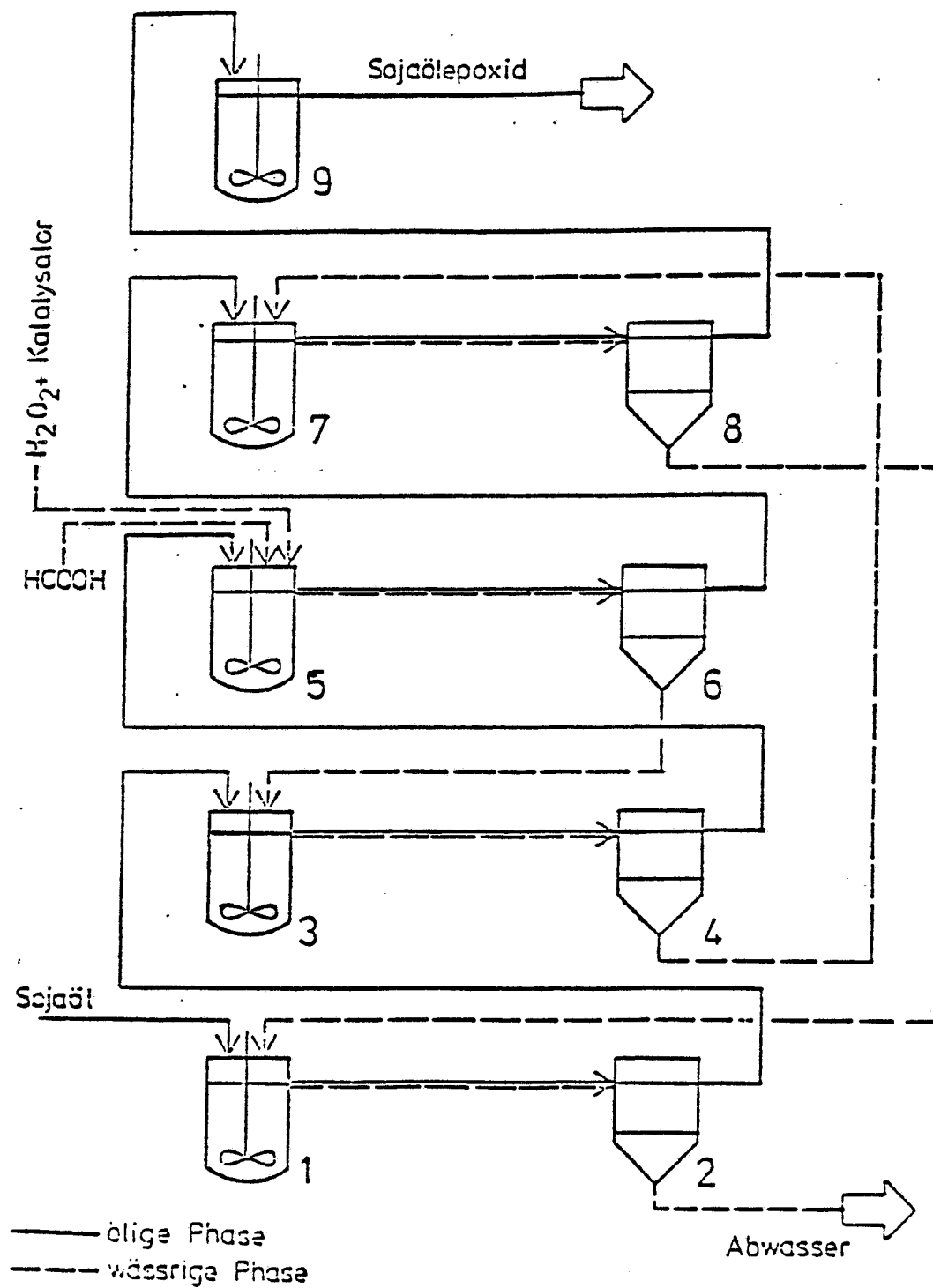


Fig. 1 Schematische Darstellung des Kreuzgegenstromverfahrens zur kontinuierlichen Epoxidation von Sojaöl

2/8

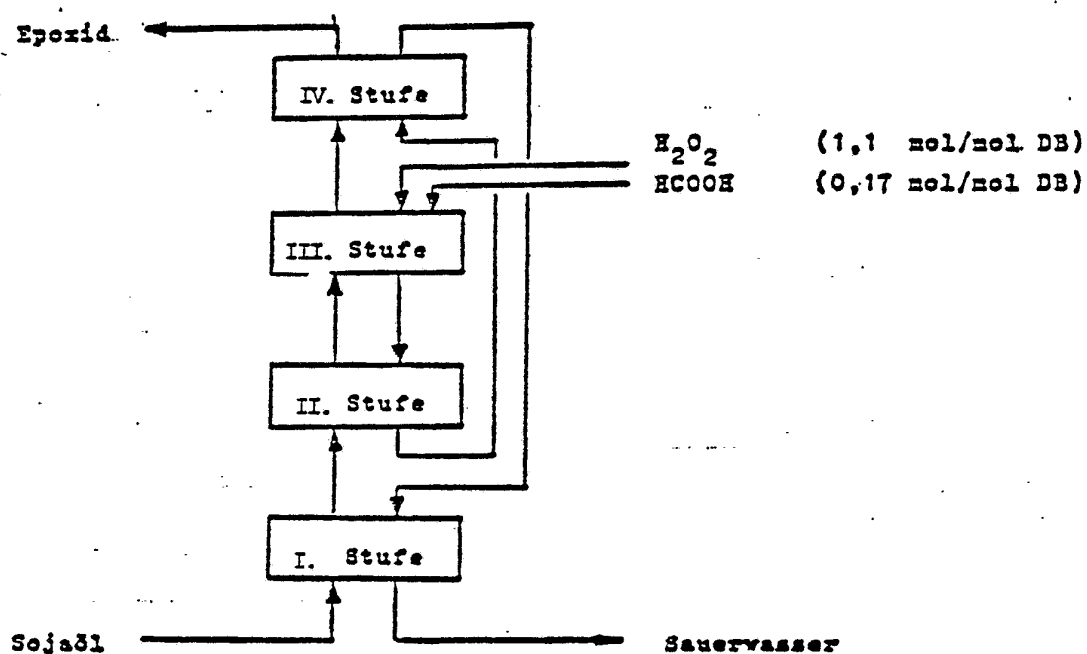


Fig. 2: Schaltung der Anlage in Beispiel 1

3/8

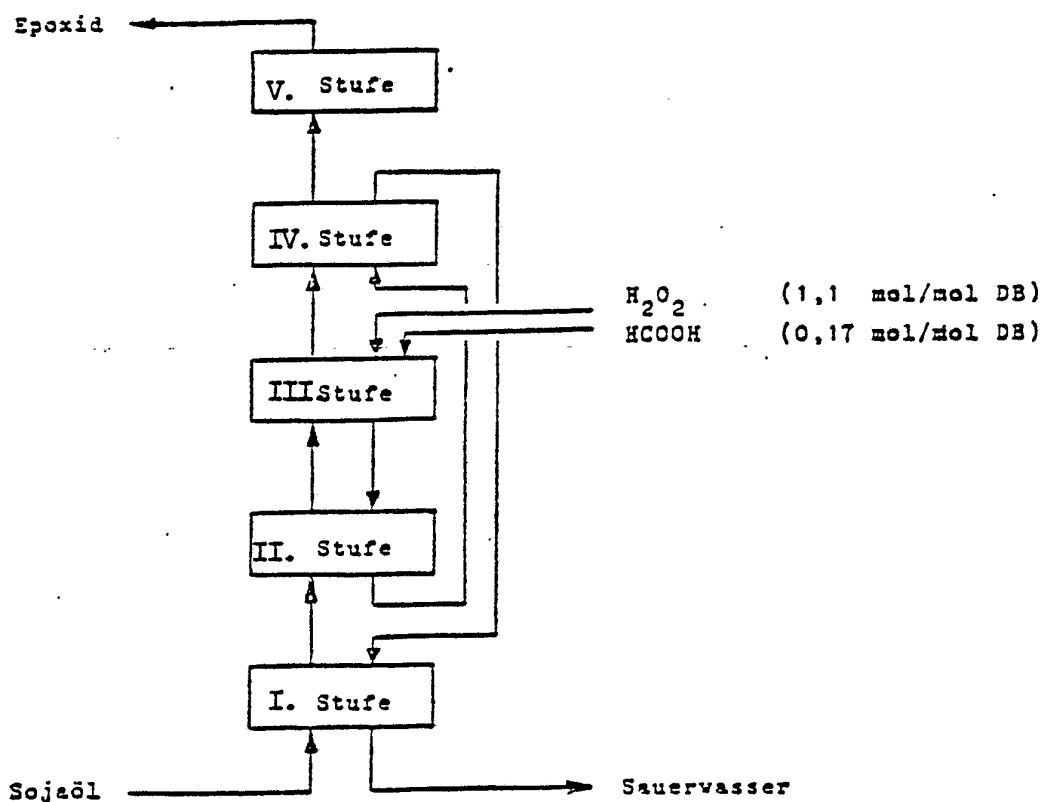


Fig. 3: Schaltung der Anlage in Beispiel 2

418

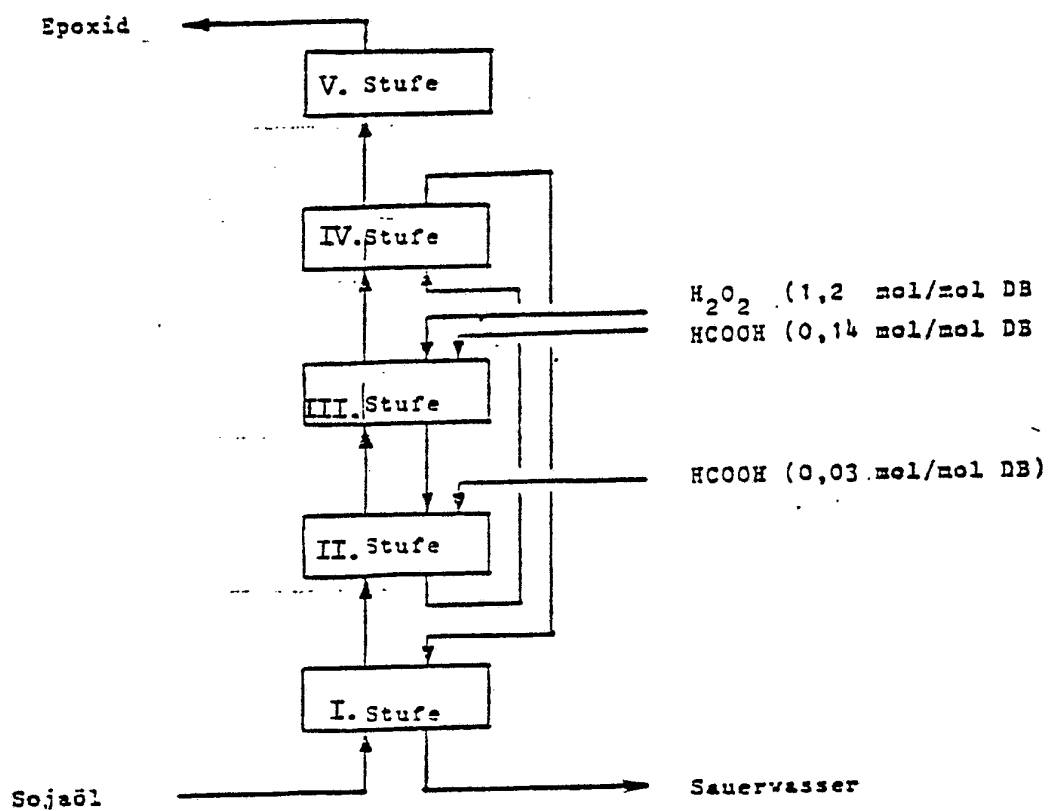


Fig. 4: Schaltung der Anlage in Beispiel 3

5/8

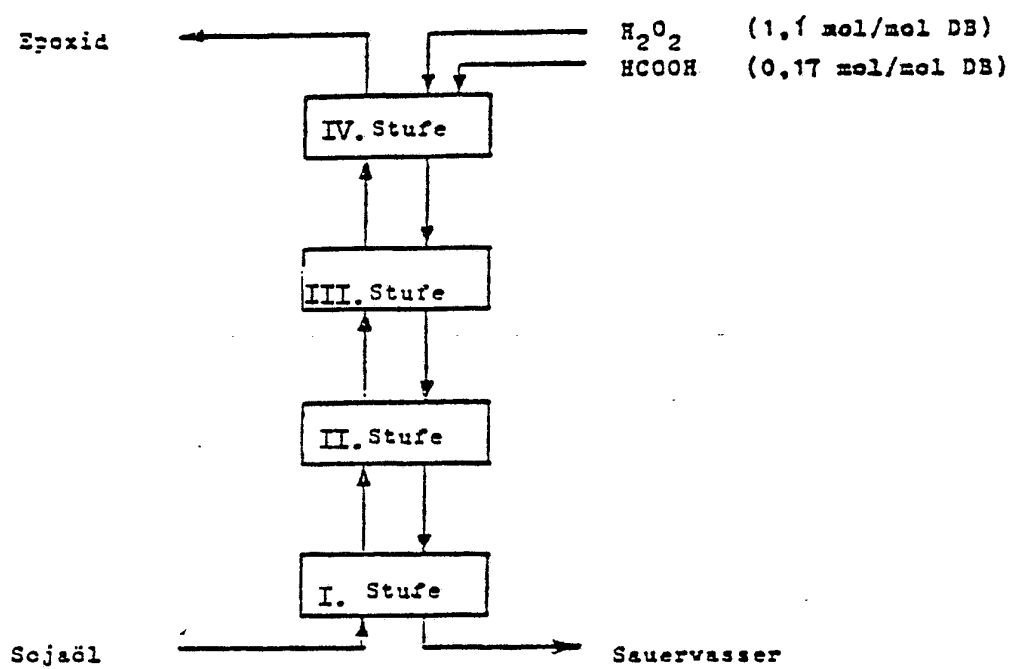


Fig. 5: Schaltung der Anlage in Beispiel 5

618

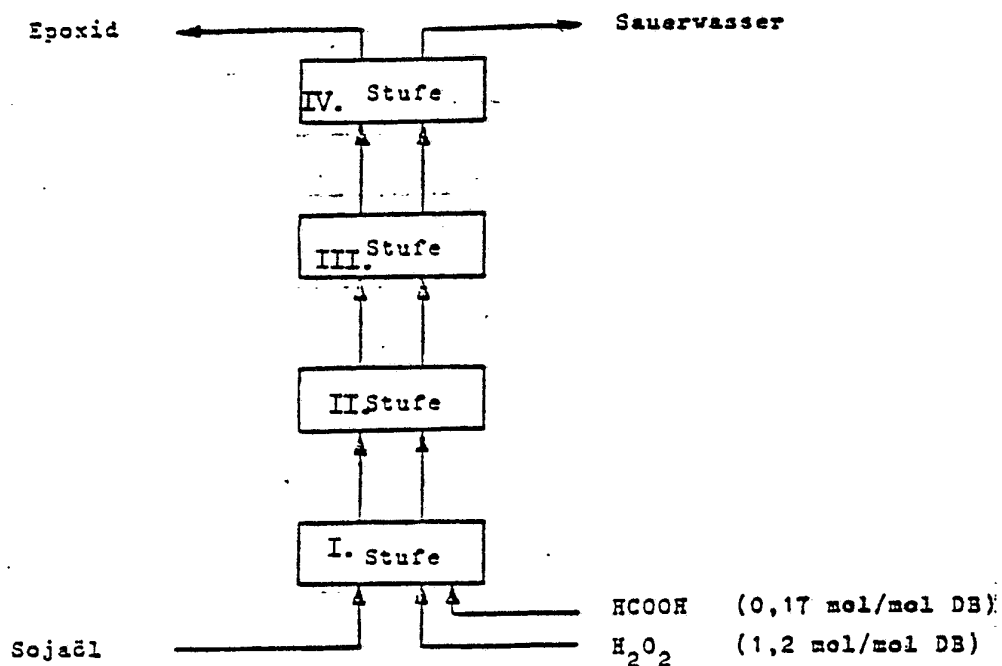


Fig. 6: Schaltung der Anlage in Beispiel 6

7/8

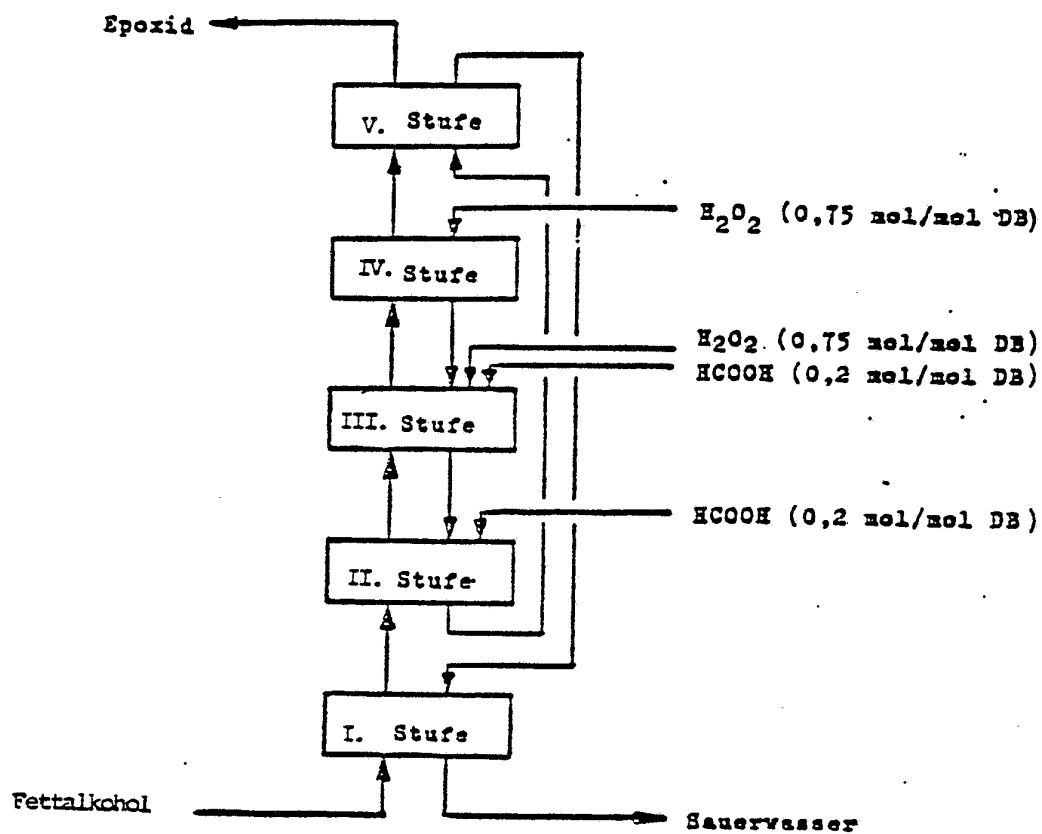


Fig. 7: Schaltung der Anlage in Beispiel 7

8/8

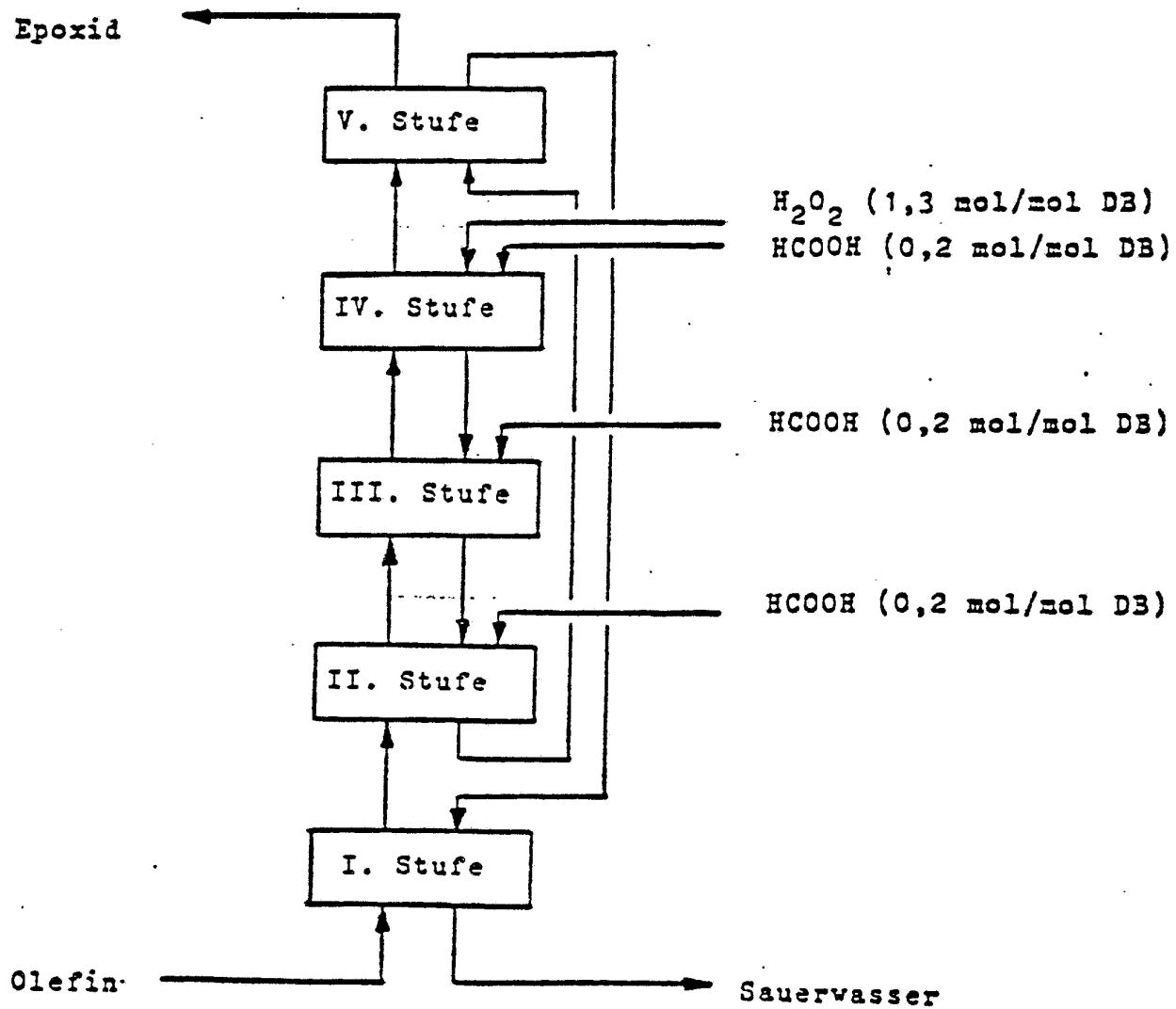


Fig. 8: Schaltung der Anlage in Beispiel 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 84/00160

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC IPC. ³ : C 07 D 301/16; C 07 D 303/04; C 07 D 303/14; C 07 D 303/42		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC. ³ :	C 07 D 301/00, C 07 D 303/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category *	Citation of Document, ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
X	FR. A. 1140486 (N. V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MIJ.) 23 July 1957	1-9
A	US. A. 3458536 (W. E. SETZLER Jr..et al.) 29 July 1969, see the whole document	1-9
* Special categories of cited documents: ¹⁵ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ³		Date of Mailing of this International Search Report ²
27 August 1984 (27.08.84)		13 September 1984 (13.09.84)
International Searching Authority ¹		Signature of Authorized Officer ²⁰
European Patent Office		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP 84/00160 (SA 7250)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 06/09/84

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A- 1140486		None	
US-A- 3458536	29/07/69	NL-A- 6603586	19/09/66
		FR-A- 1588757	16/03/70
		DE-A- 1543465	21/05/70
		GB-A- 1137762	
		BE-A- 678034	19/09/66

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 84/00160

I. KLASSEFIZKATION DES ANMELDUNGS-GEGENSTANDS (bei mehreren Klassefizierungssymbolen sind alle anzugeben) ³ Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassefizierung und der IPC Int.Kl. ³ : C 07 D 301/16; C 07 D 303/04; C 07 D 303/14; C 07 D 303/42											
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff⁴ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 20%; padding: 5px;">Klassifikationssystem</td> <td style="padding: 5px;">Klassifikationssymbole</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int.Kl.³</td> <td style="padding: 5px;">C 07 D 301/00; C 07 D 303/00</td> </tr> </table> Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁵			Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	Int.Kl. ³	C 07 D 301/00; C 07 D 303/00					
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole										
Int.Kl. ³	C 07 D 301/00; C 07 D 303/00										
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN¹⁴ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Art*</th> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der Maßgeblichen Teile¹⁷</th> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Betr. Anspruch Nr.¹⁸</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">FR, A, 1140486 (N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MIJ.) 23. Juli 1957 --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-9</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">US, A, 3458536 (W.E. SETZLER Jr. u.a.) 29. Juli 1969, siehe das ganze Dokument -----</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-9</td> </tr> </table> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁵: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist			Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der Maßgeblichen Teile ¹⁷	Betr. Anspruch Nr. ¹⁸	X	FR, A, 1140486 (N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MIJ.) 23. Juli 1957 --	1-9	A	US, A, 3458536 (W.E. SETZLER Jr. u.a.) 29. Juli 1969, siehe das ganze Dokument -----	1-9
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der Maßgeblichen Teile ¹⁷	Betr. Anspruch Nr. ¹⁸									
X	FR, A, 1140486 (N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MIJ.) 23. Juli 1957 --	1-9									
A	US, A, 3458536 (W.E. SETZLER Jr. u.a.) 29. Juli 1969, siehe das ganze Dokument -----	1-9									
IV. BESCHEINIGUNG <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Datum des Abschlusses der internationalen Recherche² 27. August 1984 </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Absendedatum des internationalen Recherchenberichts² 13. 09. 84 </td> </tr> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Internationale Recherchenbehörde¹ Europäisches Patentamt </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Unterschrift des bevollmächtigten Beauftragten¹ G.L.M. KRUYDENBERG </td> </tr> </table>			Datum des Abschlusses der internationalen Recherche ² 27. August 1984	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts ² 13. 09. 84	Internationale Recherchenbehörde ¹ Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Beauftragten ¹ G.L.M. KRUYDENBERG					
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche ² 27. August 1984	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts ² 13. 09. 84										
Internationale Recherchenbehörde ¹ Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Beauftragten ¹ G.L.M. KRUYDENBERG										

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 84/00160 (SA 7250)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 06/09/84

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A- 1140486		Keine	
US-A- 3458536	29/07/69	NL-A- 6603586	19/09/66
		FR-A- 1588757	16/03/70
		DE-A- 1543465	21/05/70
		GB-A- 1137762	
		BE-A- 678034	19/09/66

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82