



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 20 508 T2** 2005.10.20

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 140 748 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C07C 29/10**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 20 508.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP99/10047**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 959 416.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/35840**

(86) PCT-Anmeldetag: **13.12.1999**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **22.06.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.10.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **22.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.10.2005**

(30) Unionspriorität:

98204232 **14.12.1998** **EP**

99201349 **29.04.1999** **EP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

**Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,
Den Haag, NL**

(72) Erfinder:

**VAN KRUCHTEN, Marie, Eugene, NL-1031 CM
Amsterdam, NL**

(74) Vertreter:

JUNG HML, 80799 München

(54) Bezeichnung: **QUATERNÄRE PHOSPONIUMSALZ-KATALYSATOREN IN DER KATALYTISCHEN HYDROLYSE
DER ALKYLENOXIDE**

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 Alkylenglycolen durch Umsetzung eines Alkylenoxids mit Wasser in Gegenwart einer katalytischen Zusammensetzung.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Alkylenglycolen, insbesondere Monoalkylenglycolen, kommt ein etabliertes kommerzielles Interesse zu. Beispielsweise werden Monoalkylenglycole als Gefrierschutzmittelzusammensetzungen, als Lösungsmittel und als Grundmaterialien in der Herstellung von Polyalkylenterephthalaten, beispielsweise für Fasern oder Flaschen, verwendet.

[0003] Die Herstellung von Alkylenglycolen durch Flüssigphasenhydrolyse von Alkylenoxid ist bekannt. Die Hydrolyse wird ohne Katalysator durch Zusetzen eines großen Überschusses an Wasser, beispielsweise 20 bis 25 Mol Wasser pro Mol Alkylenoxid, vorgenommen, oder sie wird mit einem kleineren Überschuss an Wasser in einem katalytischen System ausgeführt. Die Reaktion wird als eine nukleophile Substitutionsreaktion betrachtet, wobei ein Öffnen des Alkylenoxidringes stattfindet, worin Wasser als das nukleophile Agens wirkt. Da das zunächst gebildete Monoalkylenglycol ebenfalls als ein Nukleophil wirkt, wird in der Regel ein Gemisch aus Monoalkylenglycol, Dialkylenglycol und höheren Alkylenglycolen ausgebildet. Um die Selektivität in Richtung Monoalkylenglycol zu erhöhen, ist es erforderlich, die Sekundärreaktion zwischen dem Primärprodukt und dem Alkylenglycol zu unterdrücken, welche mit der Hydrolyse des Alkylenoxids konkurriert.

[0004] Ein wirksames Mittel zur Unterdrückung der Sekundärreaktion besteht in der Erhöhung der Relativmenge an Wasser, die im Reaktionsgemisch vorhanden ist. Obwohl diese Maßnahme die Selektivität in Richtung der Ausbildung des Monoalkylenglycols verbessert, stellt sie ein Problem dar, da große Mengen an Wasser zur Gewinnung des Produktes entfernt werden müssen.

[0005] Es wurden beträchtliche Anstrengungen unternommen, um eine Alternative zur Erhöhung der Reaktionsselektivität aufzufinden, ohne einen großen Wasserüberschuß anwenden zu müssen. Üblicherweise haben sich diese Bemühungen auf die Auswahl von wirksameren Hydrolysekatalysatoren konzentriert, und es sind verschiedene Katalysatoren beschrieben worden.

[0006] Es wurden sowohl saure als auch alkalische Hydrolysekatalysatoren untersucht, wobei es scheint, daß die Verwendung von sauren Katalysatoren die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, ohne die Selektivität signifikant zu beeinträchtigen, wogegen bei Anwendung von alkalischen Katalysatoren im allgemeinen geringere Selektivitäten im Hinblick auf das Monoalkylenglycol erhalten werden.

[0007] Bestimmte Anionen, beispielsweise Bicarbonat (Hydrogencarbonat), Bisulfit (Hydrogensulfit), Formiat und Molybdat sind dafür bekannt, eine gute katalytische Aktivität in Bezug auf Alkylenoxidumwandlung und Selektivität in Richtung Monoalkylenglycol zu zeigen. Wenn die Salze dieser Anionen als Katalysator in einem homogenen System verwendet werden, wird jedoch die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes durch Destillation ein Problem darstellen, da die Salze im Glycol schlecht löslich sind und dazu neigen, dieses halbfest zu machen. Quaternäre Ammoniumsalze bleiben in dem Glycolreaktionsprodukt löslich.

[0008] Hohe Umwandlungen, eine gute Selektivität und ein niedriges Wasser/Alkylenoxid-Verhältnis können mit dem Verfahren erhalten werden, das in EP-A 0 156 449 und EP-A 0 160 330 (beide von Union Carbide) beschrieben wird. Gemäß diesen Dokumenten wird die Hydrolyse von Alkylenoxiden in Gegenwart eines die Selektivität erhöhenden, ein Metalatanion enthaltenden Materials, vorzugsweise eines Feststoffes mit elektropositiven Komplexierungsstellen mit einer Affinität für Metalatanionen, ausgeführt. Der Feststoff ist vorzugsweise ein Anionenaustauscherharz, insbesondere ein Styrol-Divinylbenzol-Copolymer. Die elektropositiven Komplexierungsstellen sind insbesondere quaternäres Ammonium, protoniertes tertiäres Amin oder quaternäres Phosphonium. Dem quaternären Phosphonium wird kein spezifischer Vorteil zugeschrieben. Die Metalatanionen werden als Molybdat-, Wolframat-, Metavanadat-, Hydrogenpyrovanadat- und Pyrovanadatanionen beschrieben. Eine Komplizierung dieses Verfahrens besteht darin, daß der Alkylenglycol enthaltende Produktstrom auch eine erhebliche Menge an Metalatanionen umfaßt, welche aus den elektropositiven Komplexierungsstellen des festen, das Metalatanion enthaltenden Materials verdrängt wurden. Zur Verringerung der Menge an Metalatanionen im Alkylenglycolproduktstrom wird dieser Strom mit einem Feststoff in Kontakt gebracht, der elektropositive Komplexierungsstellen enthält, die mit Anionen assoziiert sind, die durch die genannten Metalatanion ersetzbar sind.

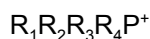
[0009] In WO 95/20559 (Shell) wird ein Verfahren zur Herstellung von Alkylenglycolen beschrieben, worin ein Alkylenoxid mit Wasser in Gegenwart einer Katalysatorzusammensetzung, die ein festes Material mit einer oder mit mehreren elektropositiven Stellen umfaßt, dessen elektropositiven Stellen mit einem oder mit mehreren Anionen, welche keine Metalat- oder Halogenanionen sind, beispielsweise Bicarbonat, Bisulfit und Carboxylat, koordiniert sind, umgesetzt wird, mit der Maßgabe, daß dann, wenn es sich bei dem festen Material um ein Anionenaustauscherharz vom quaternären Ammoniumtyp handelt und das Anion Bicarbonat ist, das Verfahren im wesentlichen in Abwesenheit von Kohlendioxid ausgeführt wird. Gemäß diesem Dokument ist das Vorliegen von Kohlendioxid in dem Einsatzmaterial für die katalytische Wirkung von Bicarbonat-ausgetauschten Harzen vom quaternären Ammoniumtyp schädlich.

[0010] Wie oben ausgeführt, können aus katalytischen Anionen und quaternären Ammoniumkationen zusammengesetzte Salze sowohl in einem homogenen System als auch in einem heterogenen System verwendet werden. In der Tat sind in heterogenen Systemen derartige quaternäre Ammoniumionen die traditionellerweise verwendeten Kationen der meisten Anionenaustauscherharze. Ein von diesen quaternären Ammoniumverbindungen geteilter Nachteil ist ihre beschränkte Wärmebeständigkeit. Bei Ausführung des Verfahrens der Alkylenoxidhydrolyse gemäß der WO 95/20559 mit Katalysatorzusammensetzungen auf der Basis von konventionellen organischen quaternären Ammoniumionenaustauschern wurde gefunden, daß unter strengen Alkylenoxidhydrolysereaktionsbedingungen (hohe Temperatur und/oder lange Betriebszeiten) die katalytische Aktivität (Selektivität und/oder Umwandlung) und/oder das Quellverhalten der konventionellen Katalysatoren auf Harzbasis zu einer Verschlechterung neigen.

[0011] In der US-A-4,160,116 (Showa Denko) wird ein Verfahren zur Herstellung eines Alkylenglycols durch Hydratisieren eines Alkylenoxids in Gegenwart einer erheblichen Menge von Kohlendioxid unter Anwendung eines quaternären Phosphoniumsalzes von Iod, Brom oder Chlor als Katalysator beschrieben.

Zusammenfassung der Erfindung

[0012] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Alkylenglycolen durch Umsetzung eines Alkylenoxids mit Wasser in Gegenwart wenigstens einer ionischen Zusammensetzung aus einem quaternären Phosphoniumkation mit der allgemeinen Formel



worin jeder der Reste R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sein kann, wobei jeder Rest einen oder mehrere Substituenten tragen oder an ein Polymer gebunden sein kann, und aus einem Anion, ausgewählt aus der Gruppe von Bicarbonat, Bisulfit und den Anionen von Carbonsäuren. Wenn das Anion eine Carbonsäure ist, wird es vorzugsweise aus der Gruppe von Formiat und Citrat ausgewählt.

[0013] Im allgemeinen wird Kohlendioxid nicht benötigt.

[0014] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das quaternäre Phosphoniumkation auf einem festen Träger immobilisiert, wie auf einem Anionenaustauscherharz.

Eingehende Beschreibung der Erfindung

[0015] Die quaternären Phosphoniumverbindungen, wie sie hier definiert werden, sind als solche als Alkylenoxidhydrolysekatalysatoren in einem homogenen flüssigen Reaktionssystem wirksam. Ein spezieller Vorteil dieser quaternären Phosphoniumverbindungen tritt jedoch dann zutage, wenn sie in einem heterogenen Reaktionssystem verwendet werden, worin die quaternären Phosphoniumkationen die elektropositiven Stellen eines festen Trägers ausmachen, wie in WO 95/20559 definiert. Insbesondere dann, wenn der feste Träger ein stark basisches Anionenaustauscherharz ist, dessen Basis ein quaternäres Phosphoniumkation gemäß der vorliegenden Erfindung ist, wird eine katalytische Zusammensetzung ausgebildet – mit dem Anion gemäß der Erfindung –, die beständig ist und die ihre Selektivität und Stabilität unter strengen Reaktionsbedingungen beibehält und auch gegenüber einem Quellen beständiger ist.

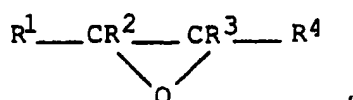
[0016] Aus der großen Anzahl von Ionenaustauscherharztypen kann ein beliebiges Harz als der feste Träger verwendet werden, insbesondere die stark basischen (anionischen) Ionenaustauscherharze, worin die basischen Gruppen quaternäre Phosphoniumgruppen sind, die an ein polymeres Rückgrat gebunden (d.h. adsorbiert, damit umgesetzt oder aufgepfropft) sind. Geeignete polymere Rückgrate umfassen hochmolekulare Po-

ymere und Copolymere, beispielsweise Additions- und Kondensationspolymere, einschließlich Polyalkylen, Polyester, Polycarbonat, Polyurethan, Formaldehydharze usw.. Zu im Handel erhältlichen Ionenaustauscherharzen zählen Harze auf der Basis von Polyacrylat oder Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren. Viele dieser Ionenaustauscherharze sind rein organische Polymere, es können aber auch Harze auf Siliciumoxidbasis, wie Polysiloxane, in bequemer Weise verwendet werden. Alternative Materialien, bei denen die elektropositive Komplexierungsstelle vom quaternären Phosphoniumtyp durch Adsorption, Reaktion oder Pfropfen gebunden ist, umfassen solche Materialien mit anorganischer Natur, wie Kohlenstoff, Siliciumoxid, Siliciumoxid-Aluminiumoxid, Zeolithe, Glas und Tone, wie Hydrotalcit.

[0017] Die Katalysatorzusammensetzung gemäß der Erfindung kann durch Immobilisieren des katalytisch aktiven Anions auf dem festen Träger vervollständigt werden, indem es in wäßriger Lösung zu einer Suspension des festen Trägers zugesetzt wird, der in einer vorangehenden präparativen Stufe adaptiert werden kann oder auch nicht. Wenn beispielsweise der feste Träger ein anionisches Austauschharz ist, kann die Immobilisierung in einem einzigen Schritt durch Vermischen des Harzes mit dem Katalysator in einem wäßrigen Medium und durch anschließendes Waschen mit Wasser vorgenommen werden, oder alternativ in zwei Schritten, indem zunächst das Harz mit einem Hydroxid wie wäßrigem Natriumhydroxid in seine Hydroxylform umgewandelt wird und darauf der Katalysator zugesetzt wird.

[0018] Die als Ausgangsmaterialien im Verfahren der Erfindung verwendeten Alkylenoxide entsprechen ihrer konventionellen Definition, d.h., sie sind Verbindungen mit einer vicinalen Oxidgruppe (Epoxygruppe) in ihren Molekülen.

[0019] Besonders geeignet sind Alkylenoxide mit der allgemeinen Formel



worin R^1 bis R^4 unabhängig ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten. Jede beliebige, durch R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 dargestellte Alkylgruppe weist vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatome auf. Als Substituenten können inaktive Reste wie Hydroxygruppen zugegen sein. Vorzugsweise stellen R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoffatome dar und R^4 steht für eine unsubstituierte C_1 - C_3 -Alkylgruppe, und stärker bevorzugt stellen alle Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 Wasserstoffatome dar.

[0020] Beispiele für geeignete Alkylenoxide umfassen daher Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Epoxybutan, 2,3-Epoxybutan und Glycidol. Ethylenoxid und Propylenoxid sind von besonderer kommerzieller Bedeutung.

[0021] Wie zuvor erwähnt, ist es vorteilhaft, die Hydrolyse der Alkylenoxide ohne Anwendung überschüssiger Mengen an Wasser vorzunehmen. Im Verfahren gemäß der Erfindung sind Wassermengen im Bereich von 1 bis 15 Mol pro Mol Alkylenoxid durchaus geeignet, wobei Mengen im Bereich von 1 bis 6, auf die gleiche Basis bezogen, bevorzugt werden. Im Verfahren der Erfindung werden hohe Selektivitäten hinsichtlich des Monoalkylenglycols häufig bereits dann erzielt, wenn nur 4 oder 5 Mol Wasser pro Mol Alkylenoxid zugeführt werden.

[0022] Das erfindungsgemäße Verfahren kann im ansatzweisen Betrieb ausgeführt werden. Insbesondere für großtechnische Anlagen wird es jedoch bevorzugt, das Verfahren kontinuierlich zu betreiben.

[0023] Ein derartiges kontinuierliches Verfahren kann in einem Festbettreaktor durchgeführt werden, der im Aufstrom oder im Abstrom betrieben wird. Ein Abstrombetrieb wird bevorzugt.

[0024] Der Reaktor kann unter isothermischen, adiabatischen oder unter Hybridbedingungen gehalten werden. Isothermische Reaktoren sind im allgemeinen Rohr- und Mantel-Reaktoren, meistens vom Mehrrohrtyp, worin die Rohre den Katalysator enthalten und ein Kühlmittel die Rohre außen umstreicht. Adiabatische Reaktoren werden nicht gekühlt, und der aus ihnen austretende Produktstrom kann in einem gesonderten Wärmeaustauscher gekühlt werden.

[0025] Unter bestimmten gewählten Umständen kann die katalytische Umwandlung von Ethylenoxid unvollständig sein, in welcher Situation restliches Ethylenoxid im Totraum des Reaktors unterhalb des Katalysatorbettes thermisch hydrolysiert werden kann. Da diese thermische Hydrolyse weniger spezifisch in Richtung Monoethylenglycol verläuft, wird es empfohlen, die Flüssigkeitsverweilmenge im Reaktor zu minimieren. Dies kann durch Füllen des Rektorauslaßteils mit Einbauten oder inertem Packungsmaterial zur Verringerung seines Volumens erreicht werden, und/oder durch Zusetzen eines Inertgases, wie Stickstoff, zu dem Reaktorein-

speisungsgemisch und durch Betreiben des Reaktors unter sogenannten Tropfenströmungsbedingungen.

[0026] Zur Erzielung adäquater Zeit-Ausbeute-Werte wird es empfohlen, das Verfahren unter Bedingungen einer erhöhten Temperatur und eines erhöhten Drucks auszuführen.

[0027] Geeignete Reaktionstemperaturen liegen generell im Bereich von 80 bis 200°C, wobei Temperaturen im Bereich von 90 bis 150°C bevorzugt werden. Der Reaktionsdruck wird üblicherweise im Bereich von 200 bis 3.000, vorzugsweise 200 bis 2.000 kPa gewählt. Für einen ansatzweisen Betrieb des Verfahrens wird der ausgewählte Reaktionsdruck vorteilhaft durch Aufdrücken eines Inertgases, wie Stickstoff, erreicht. Gewünschtenfalls können Gemische von Gasen eingesetzt werden, beispielsweise ist ein Gemisch aus Kohlendioxid und Stickstoff in bestimmten Fällen von Vorteil.

[0028] Um einem etwaigen Quellen des Katalysators während des Betriebes Rechnung zu tragen, kann das Reaktorvolumen vorteilhaft größer sein als das vom Katalysator darin eingenommene Volumen, beispielsweise um 10 bis 70 Vol.-% größer.

[0029] In bestimmten Situationen, insbesondere dann, wenn im kontinuierlichen Strömungsmodus gearbeitet wird, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenigstens einen Teil, wie etwa 30 bis 60 Gew.-% des Alkylenoxideinspeisestroms, in Abwesenheit eines Katalysators einer partiellen thermischen Hydrolyse zu unterziehen, bevor die Hydrolyse katalytisch vervollständigt wird. Es hat sich gezeigt, daß eine partielle Hydrolyse, selbst in Abwesenheit eines Katalysators, noch immer ausreichend selektiv hinsichtlich des Monoalkylenglycols verläuft, während andererseits diese Maßnahme zur Katalysatoreinsparung wirksam ist.

[0030] Ein Problem, das gelegentlich im jedem Verfahren auftreten kann, worin Ethylenoxid hydrolysiert wird, ist das Auftreten kleiner Mengen von Aminen und/oder Phosphinen als Verunreinigungen im Produktstrom. Wenn ein stark basisches Anionenaustauscherharz gemäß der vorliegenden Erfindung als fester Träger für das katalytische Anion eingesetzt wird, sind dessen basische Gruppen quaternäre Phosphoniumgruppen. Es hat sich gezeigt, daß im Betrieb kleine Mengen an Phosphinen aus dem Harz in den Produktstrom auslaugen können. Darüber hinaus kann der Produktstrom kleine Mengen an Aminen enthalten, die aus Korrosionsinhibitoren stammen, die dem im Verfahren eingesetzten Wasser zugesetzt werden. Obwohl die Mengen derartigen Amin- und/oder Phosphinverunreinigungen, die in das Endprodukt gelangen, im allgemeinen sehr klein sind, können sie die Qualität des Endproduktes derart beeinträchtigen, daß es wünschenswert sein kann, sie unter der Erfassungsgrenze zu halten. Beispielsweise können Trimethylamin (TMA) und/oder Dimethylamin (DMR) in einer Menge von bis zu 10 ppm in das Endprodukt gelangen, wogegen der fischige Geruch von TMA in einer so geringen Menge wie 1 ppb detektiert werden kann.

[0031] Eine wirksame Maßnahme zur Beseitigung von Aminen und/oder Phosphinen, die im Produktstrom von im allgemeinen jedem beliebigen Verfahren zugegen sein können, worin Ethylenoxid hydrolysiert wird, einschließlich des Verfahrens der vorliegenden Erfindung, ist, wie sich gezeigt hat, die Anwendung eines Schutzbettes, das ein stark saures Ionenaustauscherharz enthält, das wirksam die Amine oder Phosphine abfängt. Stark saure Ionenaustauscherharze entsprechen dem Sulfonsäuretyp. Im Handel verfügbare Beispiele davon sind die unter den Handelsmarken AMBERLYST 15, AMBERJET 1500H, AMBERJET 1200H, DOWEX MSC-1, DOWEX 50W, DIANON SK1B, LEWATIT VP OC 1812, LEWATIT S 100 MB und LEWATIT S 100 G1 bekannten Austauscherharze. Diese stark sauren Ionenaustauscherharze sind in der H⁺-Form und in der Salzform erhältlich, wie der Na⁺-Form. Wenn im Schutzbett nur die H⁺-Form des stark sauren Harzes verwendet wird, kann der Produktstrom nach dem Passieren des Harzes sauer werden. Die Verwendung eines Gemisches des stark sauren Ionenaustauscherharzes in seiner H⁺-Form und in der Salzform hat den Vorteil, daß der pH-Wert des Produktstroms nahe beim Neutralwert bleibt.

[0032] Ein zusätzlicher Vorteil des stark sauren Schutzbettes liegt darin, daß etwaiges restliches Alkylenoxid, das noch im Produktstrom zugegen sein könnte, zu Alkylenglycol hydrolysiert wird, wenngleich mit einer geringeren Selektivität hinsichtlich Monoalkylenglycol.

[0033] Um einer Erschöpfung des stark sauren Ionenaustauscherharzes während des Betriebes Rechnung zu tragen, ist es vorteilhaft, das Schutzbett in zwei oder mehreren getrennten Gefäßen zu betreiben.

[0034] Erschöpftes stark saures Ionenaustauscherharz kann durch Behandlung mit einer Säure regeneriert werden, die stärker ist als die Sulfonsäuregruppen in der Harzmatrix, wie HCl und H₂SO₄. Heiße Schwefelsäure mit einer Normalität von 0,1 bis 2 hat sich als wirksam erwiesen.

[0035] Die nachfolgenden Beispiele werden die Erfindung erläutern.

Beispiele

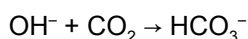
1. Herstellung von Katalysatoren

1.1 Homogene Bicarbonatkatalysatoren

[0036] Ein quaternäres Phosphoniumsalz und (zum Vergleich) ein ähnliches quaternäres Ammoniumsalz in Hydroxidform wurden als Vorläufer für die zu untersuchenden Bicarbonatkatalysatoren verwendet:

- Tetra-n-butylphosphoniumhydroxid: $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{P}^+\text{OH}^-$
- Tetra-n-butylammoniumhydroxid: $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{OH}^-$

[0037] Diese Basen wurden vor Gebrauch durch Rühren über Nacht unter 1.000 kPa Kohlendioxid in die Bicarbonatsalze umgewandelt:



1.2 Katalysatoren auf der Basis von stark basischen Ionenaustauscherharzen

- Ein stark basisches Ionenaustauscherharz vom quaternären Phosphoniumtyp (Tributylmethylphosphoniumbromid auf einem Polystyrol/1% Divinylbenzol-Polymerträger von der Firma Fluka, Chloridform, Austauschkapazität 0,9 mÄq/g) wurde in folgender Weise behandelt, um den Bicarbonatkatalysator zu bereiten:
 - 25 g trockenes Harz wurden 20 Stunden mit 250 ml entmineralisiertem Wasser und mit 18,9 g (10 molarer Überschuß) Natriumbicarbonat (NaHCO_3) gerührt. Nach einem Filtrieren wurde diese Vorgangsweise dreimal wiederholt
 - das ausgetauschte Harz wurde mit 1.200 ml Wasser 2 Stunden lang gewaschen, bis im Waschwasser kein Chlorid mehr festgestellt werden konnte (AgNO_3).
- Ein stark basisches Ionenaustauscherharz vom quaternären Phosphoniumtyp (EGL-660, monodisperses vernetztes Polystyrol/Divinylbenzolharz, Firma Rohm & Haas, Chloridform, Austauschkapazität 1,7 mÄq/g) wurde in folgender Weise behandelt, um den Formiatkatalysator zu bereiten:
 - 100 g nasses (50 Gew.-%) Harz wurde in einem mit Wasser gefüllten Glasrohr (60 × 2,5 cm) aufgeschlämmt
 - das Chlorid wurde durch Behandlung mit 122,4 g Natriumformiat in wäßriger Lösung (10 molarer Überschuß, in 2.500 g Wasser) etwa 5 Stunden lang ausgetauscht (LHSV: 4 l/h)
 - das ausgetauschte Harz wurde 2 Stunden lang mit 1.200 ml Wasser gewaschen (LHSV: 4 l/h), bis in dem Waschwasser kein Chlorid mehr festgestellt werden konnte (AgNO_3).
- Ein stark basisches Ionenaustauscherharz vom quaternären Ammoniumtyp (AMBERJET 4200 (Handelsmarke), monodisperses vernetztes Polystyrol/Divinylbenzolharz von Rohm & Haas, Chloridform, Austauschkapazität 1,4 mÄq/ml) wurde in folgender Weise behandelt, um den Bicarbonat- oder Formiat-Vergleichskatalysator zu bereiten:
 - 150 ml nasses Harz wurden in einem mit Wasser gefüllten Glasrohr (60 × 2,5 cm) aufgeschlämmt
 - das Chlorid wurde durch Behandeln mit 176,4 g Natriumbicarbonat oder 151,2 g Natriumformiat in wäßriger Lösung (10 molarer Überschuß, in 2.500 g Wasser) während etwa 5 Stunden ausgetauscht (LHSV: 4 l/h)
 - das ausgetauschte Harz wurde mit 1.200 ml Wasser 2 Stunden lang gewaschen (LHSV: 4 l/h), bis in dem Waschwasser kein Chlorid mehr festgestellt werden konnte (AgNO_3).

2. Ansatzweise Ethylenoxid-Hydrolysereaktion bei 100°C

[0038] Ein 250 ml Autoklav wurde mit dem jeweiligen Katalysator (30 mMol) und mit Wasser (100 g; 5,55 Mol) gefüllt. Die Gaskappe wurde dreimal mit Stickstoff gespült, und es wurde ein Ausgangsdruck von 1.000 kPa Stickstoff angelegt. In den Versuchen 2.3 und 2.4 wurde das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur unter CO_2 gerührt. In allen Fällen wurde das Gemisch auf 100°C erhitzt. Das Ethylenoxid (44 g; 1 Mol) wurde langsam unter Rühren (500 UpM) zugeführt. Das Reaktionsgemisch wurde 6 Stunden lang unter fortgesetztem Rühren auf der Reaktionstemperatur gehalten. Nach einem Abkühlen auf Raumtemperatur (20°C) wurde das Rühren über Nacht fortgesetzt und am Ende des Versuchsdurchganges wurde für die GLC-Analyse eine Probe genommen.

[0039] Die Ergebnisse der katalytischen ansatzweisen Ethylenoxid-Hydrolyseversuche, ausgedrückt in Ethylenoxidumwandlung und Selektivität zu Monoethylenglycol, unter Anwendung der Katalysatoren vom Phosphoniumtyp in Bicarbonatform, sowie die Ergebnisse von Vergleichsversuchen (kein Katalysator, NaHCO_3 , AMBERJET 4200/Bicarbonat und zwei Tetraalkylammoniumbicarbonatkatalysatoren) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Ansatzweise EO-Hydrolyse bei 100°C mit Phosphoniumkatalysatoren und Vergleich mit ähnlichen Ammoniumkatalysatoren

Ver- such Nr.	Katalysator	Katalysa- tormenge (mMol)	EO-Umwand- lung (Mol-%) *	Selektivität auf MEG (Mol-%) **
2.1 (Vergl.)	-	-	99,2	67,8
2.2 (Vergl.)	NaHCO_3	30	99,7	85,0
2.3 (Vergl.)	Tetra-n-butyl- ammoniumbicarbonat: $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{HCO}_3^-$	30,1	>96	86,9
2.4	Tetra-n-butyl- phosphonium- bicarbonat: $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{P}^+\text{HCO}_3^-$	30	>90	83,8
2.5	Tributylmethyl-phos- phonium-bicarbonat auf PS/DVB (Ionen- austauscherharz)	19	99,9	87,1
2.6 (Vergl.)	AMBERJET 4200/ HCO_3^- (Bicarbonat)	30	99,0	88,3
2.7	EGL-660/ HCO_2^- (Formiat)	15	99,7	75,6
2.8 (Vergl.)	AMBERJET 4200/ HCO_2^- (Formiat)	30	99,1	78,5

* EO-Umwandlung (Mol%) = $100 \times (\text{MEG} + 2\text{DEG} + 3\text{TEG}) / -$
(EO+MEG+2DEG+3TEG)

** Selektivität auf MEG (Mol%) = $100 \times \text{MEG} / (\text{MEG} + 2\text{DEG} + 3\text{TEG})$

[0040] Die Ergebnisse zeigen, daß die Phosphonium/Bicarbonatkatalysatoren (sowohl homogen als auch auf der Polystyrol/Divinylbenzolmatrix) ein sehr attraktives katalytisches Verhalten, ausgedrückt als Selektivität zu MEG (83,8 bzw. 87,1%), aufweisen. Die Leistung ist sehr ähnlich zu derjenigen von anderen Katalysatoren vom Bicarbonattyp.

3. Katalysatorstabilitätstest

[0041] Zum Vergleich der thermischen Stabilität einer quaternären Phosphoniumverbindung mit einer ähnlichen quaternären Ammoniumverbindung wurden beide in ihrer Hydroxidform überprüft, weil derartige Hydro-

xide gegenüber einem thermischen Abbau empfindlicher sind als die entsprechenden Bicarbonatformen.

[0042] Die thermische Stabilität von Tetrabutylphosphoniumhydroxid (TBPH) wurde bewertet und mit der thermischen Stabilität von Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) verglichen. Die Hydroxide (jeweils eine 40%-ige wäßrige Lösung) wurden mehrere Tage lang bei 100°C in einem Autoklaven gehalten. Für die Analyse wurden in zeitlichen Intervallen Proben gezogen. Die Zersetzung der quaternären Basen wurde durch Kernmagnetresonanzspektroskopie (NMR) bestimmt, unter Heranziehung der Kohlenstoff-13 (¹³C)-NMR für die Ammoniumverbindungen und von Phosphor-31 (³¹P)-NMR für die Phosphoniumverbindungen.

[0043] Die NMR-Analyse ergab, daß das thermische Abbauprodukt des quaternären Ammoniumhydroxids TBAH Tri-n-butylamin (TBA) war, und daß das thermische Abbauprodukt des quaternären Phosphoniumhydroxids TBPH Tri-n-butylphosphinoxid (TBPO) war.

[0044] Die Ergebnisse dieser Stabilitätsuntersuchungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

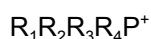
Tabelle 2. Thermische Stabilität eines quaternären Phosphoniumkatalysators im Vergleich mit einem ähnlichen quaternären Ammoniumkatalysator

Zeit (h)	TBPH (%Mol)	TBPO (%Mol)	TBAH (%Mol)	TBA (%Mol)
0	100	0	100	0
3-4	95	1	94	0
20-21	93	3	94	0,3
44-46	90	6	96	0,8
116-120	78	18	41	58

[0045] Diese Ergebnisse zeigen, daß die thermische Stabilität einer quaternären Phosphoniumverbindung signifikant besser ist als die thermische Stabilität einer ähnlichen quaternären Ammoniumverbindung.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkylenglycolen durch Umsetzung eines Alkylenoxids mit Wasser in Gegenwart wenigstens einer ionischen Zusammensetzung aus einem quaternären Phosphoniumkation mit der allgemeinen Formel



, worin jeder von R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sein kann oder an ein Polymer gebunden sein kann, und aus einem Anion, ausgewählt aus der Gruppe von Bicarbonat, Bisulfit und den Anionen von Carbonsäuren.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Anion aus der Gruppe von Formiat und Citrat ausgewählt ist.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, worin das quaternäre Phosphoniumkation auf einem festen Träger immobilisiert ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, worin der feste Träger ein Anionenaustauschharz ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen