



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 235 644 A1

4(51) C 07 D 301/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 D / 274 395 4	(22)	25.03.85	(44)	14.05.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, P 44/85, DD
(72)	Decker, Ursula, Dr. Dipl.-Chem.; Glietsch, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Koch, Ingeburg, Dipl.-Chem.; Dahlmann, Jürgen, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Dilcher, Herbert, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54)	Verfahren zur Herstellung von Propenoxid
------	--

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Propenoxid durch direkte Oxidation von Propen mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen in der Flüssigphase bei Verwendung eines Lösungsmittelgemisches, das aus zwei Substanzen besteht, die für sich allein für diese Reaktion ungeeignet sind. Es besteht aus mindestens 60 Ma.-% einer Substanz A, die nur ein geringes Lösevermögen für Propen und einen hohen Siedepunkt besitzt, sowie aus höchstens 40 Ma.-% einer Substanz B, die sich unter den Bedingungen der Reaktion durch ein hohes Lösevermögen für Propen auszeichnet, aber einen Siedepunkt unter 85°C besitzt. Durch Verwendung eines derartigen Lösungsmittelgemisches ist gesichert, daß sowohl der Umsatz des Propens bei technisch sinnvollen Verweilzeiten groß genug als auch eine ökonomische Aufarbeitung des erhaltenen Reaktionsgemisches möglich ist.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Propenoxid durch direkte Oxidation von Propen mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen in der Flüssigphase in einem Temperaturbereich zwischen 120 und 220°C und bei einem Reaktionsdruck zwischen 2 und 15 MPa bei Abwesenheit eines Katalysators oder in Gegenwart eines für diese Reaktion üblichen homogenen oder heterogenen Katalysators in einem aus zwei thermisch und oxidationsstabilen Substanzen bestehenden Lösungsmittelgemisch, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Lösungsmittelgemisch aus mindestens 60 Ma.-% einer Substanz A, die unter den Bedingungen der Reaktion nur ein geringes Lösevermögen für Propen, aber einen hohen Siedepunkt besitzt, sowie aus höchstens 40 Ma.-% einer Substanz B besteht, die sich unter den Bedingungen der Reaktion durch ein hohes Lösevermögen für Propen auszeichnet und unter Normalbedingungen einen Siedepunkt unter 85°C besitzt.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei einer Temperatur von 160°C und einem Druck von 5 MPa in der Substanz A weniger als 15g Propen gelöst sind und unter den gleichen Bedingungen in der Substanz B mehr als 30g Propen gelöst sind.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Propenoxid durch direkte Oxidation von Propen mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen in Gegenwart oder bei Abwesenheit eines Katalysators in der Flüssigphase bei Verwendung eines aus zwei oxidationsbeständigen Substanzen bestehenden Lösungsmittelgemisches.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Propenoxid gehört zu den wichtigsten Zwischenprodukten der chemischen Industrie. Es wird hauptsächlich zu Polyurethanen weiterverarbeitet, daneben auch zur Herstellung von Textilhilfsmitteln, Demulgatoren, Entformungsmitteln, Bremsflüssigkeiten, Kühlflüssigkeiten usw. eingesetzt. Zu seiner Herstellung gibt es bisher kein optimales technisches Verfahren. Allen bisher genutzten Verfahren ist gemeinsam, daß neben Propenoxid stets erhebliche Mengen an Abfall- oder Nebenprodukten erzeugt werden. Bei dem noch immer am häufigsten genutzten konventionellen Chlorhydrin-Verfahren sind das große Mengen an Calciumchlorid, die im Abwasser enthalten sind und eine erhebliche Umweltbelastung darstellen. Bei den indirekten Oxidationsprozessen, bei denen Propen mit Hilfe von organischen Hydroperoxiden oxidiert wird, fällt eine größere Menge an Nebenprodukten als am gewünschten Propenoxid selbst an (Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 19, Weinheim 1980).

Alle katalytischen oder nicht katalytischen Direktoxidationen von Propen zu Propenoxid in der Gasphase haben den Nachteil, daß sowohl die Selektivität als auch der Umsatz zu Propenoxid sehr niedrig sind (Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 19, Weinheim 1980).

Die direkte Oxidation von Propen in der Flüssigphase liefert demgegenüber bessere Ausbeuten an Propenoxid. Es wurde sowohl vorgeschlagen, die direkte Oxidation von Propen mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen in der Flüssigphase ohne Katalysator durchzuführen (US-PS 3 153 058) als auch in Gegenwart von homogenen, im Reaktionsgemisch löslichen Katalysatoren (GB-PS 1 217 549, US-PS 4 046 783) bzw. in Gegenwart von heterogenen, im Reaktionsgemisch unlöslichen Katalysatoren (DE-OS 2 235 229, DD-Wp 213 416).

Die Flüssigphasenoxidation des Propens wird bei einer Reaktionstemperatur durchgeführt, die im Bereich von 120 bis 220°C liegt sowie bei einem Druck zwischen 2 und 15 MPa. Die für die Flüssigphasenoxidation des Propens erforderliche Reaktionstemperatur liegt oberhalb der kritischen Temperatur des Propens (91,8°C). Das bedingt, daß die Umsetzung in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden muß.

Als geeignetes Lösungsmittel für die Flüssigphasenoxidation des Propens wird eine Vielzahl von chemischen Verbindungen angegeben. So wurde vorgeschlagen, die Umsetzung in Gegenwart von gesättigten aliphatischen, alicyclischen und aromatischen Nitrilen (US-PS 3 120 380), von Borsäureestern, insbesondere von Trimethylborat, Methyl-ethylenborat oder Dimethyl-ethylborat (US-PS 3 210 381), von Kohlensäureestern wie Dimethylcarbonat, Ethylencarbonat, 4-Methyl-2-oxo-1,3-dioxolan (US-PS 3 228 968), von unsubstituierten oder mit Halogen substituierten Ketonen (US-PS 3 232 957) durchzuführen. Ebenso wird die Verwendung von halogenierten Benzenen (US-PS 3 238 229) und von unsubstituierten oder mit Halogen substituierten Essigsäureestern (US-PS 3 275 662) bzw. Benzoesäureestern (US-PS 3 281 433) beschrieben. Es ist ferner bekannt, sowohl vollständig veresterte Carbonsäureester von mehrwertigen Alkoholen für die Flüssigphasenoxidation von Olefinen als Lösungsmittel zu benutzen (DE-AS 1 280 834) als auch ein Gemisch von mit Carbonsäuren vollständig oder teilweise veresterten mehrwertigen Alkoholen einzusetzen (DD-WP 126 493). Schließlich sind auch ganz bestimmte chemische Verbindungen für den Einsatz als Lösungsmittel bei der Flüssigphasenoxidation des Propens vorgeschlagen worden, so Benzen (US-PS 2 784 202), Aceton (DE-OS 2 235 229), Dimethylphthalat (US-PS 3 448 124) und Methylformiat (US-PS 4 380 659).

Es ist weiterhin auch vorgeschlagen worden, als Lösungsmittel für die direkte Oxidation von Propen mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen in der Flüssigphase ein Gemisch aus zwei Substanzen mit unterschiedlicher chemischer Natur bzw. mit unterschiedlichen Eigenschaften zu verwenden. So wird in der US-PS 3 428 659 der Einsatz eines Lösungsmittelgemisches, das aus einem gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoff und einem chlorierten Benzen besteht, beschrieben. Der bevorzugte gesättigte cyclische Kohlenwasserstoff ist dabei Cyclohexan. In der DE-AS 1 242 588 wird angegeben, daß als Lösungsmittel ein Gemisch eines mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittels als erste Komponente und eines mit Wasser mischbaren oder teilweise mischbaren organischen Lösungsmittels als zweite Komponente eingesetzt wird. Dabei wird als mit Wasser mischbare Komponente Aceton oder tert.-Butanol verwendet, als teilweise mit Wasser mischbare Komponente Methylethylketon und als mit Wasser nicht mischbare Komponente Benzen, Chlorbenzen oder Dichlorbenzen.

Bezüglich der Anforderungen, die an ein geeignetes Lösungsmittel für die Flüssigphasenoxidation von Propen gestellt werden müssen, wird in erster Linie die thermische und Oxidationsstabilität unter den Bedingungen der Reaktion angegeben. Als

weitere wesentliche Eigenschaft wird mehrfach ein hoher Siedepunkt des Lösungsmittels genannt, weil dadurch die destillative Abtrennung der wichtigsten Reaktionsprodukte der Flüssigphasenoxidation des Propens vom Lösungsmittel erleichtert und insbesondere energetisch günstiger gestaltet wird. Schließlich wird zu einigen Lösungsmitteln angegeben, daß bei ihrer Verwendung ein Zusatz von Puffersubstanzen, Neutralisierungsmitteln, Initiatoren, Inhibitoren, Modifizierungsmitteln und/oder oberflächenaktiven Katalysatoren nicht erforderlich ist.

Auf Grundlage der Angaben, die dem Stand der Technik entsprechen, ist es jedoch nicht möglich, ein Lösungsmittel mit optimaler Eignung für die direkte Oxidation von Propen mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen in der Flüssigphase auszuwählen. Es genügt nicht, nur eine bestimmte Substanzklasse als Lösungsmittel anzugeben, da sich unter diesen Substanzen stets auch solche befinden, die aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften (z. B. mangelnde Oxidationsbeständigkeit, niedriger Siedepunkt) als Lösungsmittel für die Flüssigphasenoxidation von Propen ungeeignet sind.

Insbesondere ermöglichen die genannten Kriterien es nicht, für diesen Prozeß ein Lösungsmittel auszuwählen, in welchem die Umsetzung des Propens mit Sauerstoff zu Propenoxid mit einer ausreichend hohen Reaktionsgeschwindigkeit abläuft, so daß bei einer technisch sinnvollen Verweilzeit ein Umsatz erzielt wird, der eine ökonomische Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erlaubt. Diese Gesichtspunkte spielten offensichtlich auch bei der Auswahl der bisher vorgeschlagenen Lösungsmittelgemische keine Rolle.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, bei der direkten Flüssigphasenoxidation von Propen zu Propenoxid als Lösungsmittel billige und in ausreichendem Maße zur Verfügung stehende Substanzen einsetzen zu können, die sich aufgrund ihrer Charakteristik für diesen Zweck an sich nicht anbieten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

— Die technische Aufgabe der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Propenoxid durch direkte Oxidation von Propen mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen in der Flüssigphase zu entwickeln, wobei ein Lösungsmittelgemisch verwendet wird, das aus zwei Substanzen besteht, die für sich allein als Lösungsmittel für diese Umsetzung ungeeignet sind, da in ihnen entweder die Reaktion mit einer zu geringeren Geschwindigkeit abläuft, weil ihr Lösungsvermögen für Propen zu gering ist, bzw. weil ihr Siedepunkt so niedrig ist, daß eine destillative Abtrennung der Reaktionsprodukte nicht möglich ist.

— Merkmale der Erfindung

Die technische Aufgabe der Erfindung wird dadurch gelöst, daß für die direkte Oxidation von Propen mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen in der Flüssigphase ein Lösungsmittelbereich eingesetzt wird, das aus mindestens 60 Ma.-% einer Substanz A besteht, die sich durch eine hohe thermische und Oxidationsstabilität auszeichnet und aufgrund ihres hohen Siedepunktes eine ökonomische Durchführung der destillativen Auftrennung des erhaltenen Reaktionsgemisches gestattet, die aber nur ein geringes Lösevermögen für Propen besitzt und bei alleinigem Einsatz dieser Substanz als Lösungsmittel bei einer technisch sinnvollen Verweilzeit nur einen geringen Umsatz des Propens ermöglicht, so daß das Verfahren unökonomisch würde. Das Lösungsmittelgemisch enthält ferner höchstens 40 Ma.-% einer Substanz B, die sich bei einer hohen thermischen und Oxidationsbeständigkeit durch ein hohes Lösevermögen für Propen auszeichnet und einen hohen Umsatz des Propens zu Propenoxid ermöglicht, aber infolge ihres niedrigen Siedepunktes (unter 85°C) keine destillative Abtrennung der gebildeten Reaktionsprodukte erlaubt.

Bei einer Temperatur von 160°C und einem Druck von 5 MPa können in 100 g der Substanz A weniger als 15 g Propen gelöst sein. Jedoch müssen unter diesen Bedingungen in 100 g der Substanz B mehr als 30 g gelöst werden können.

In einem derartigen Lösungsmittelgemisch verläuft die direkte Flüssigphasenoxidation des Propens mit einer Reaktionsgeschwindigkeit, die groß genug ist, um bei einer technisch sinnvollen Verweilzeit einen Umsatz zu erzielen, der eine ökonomische Aufarbeitung des erhaltenen Reaktionsgemisches erlaubt. Dies ist möglich, auch wenn das Lösungsmittelgemisch bis zu 40 Ma.-% einer bei Normalbedingungen unterhalb 85°C siedenden Substanz enthält, obwohl dieser Anteil am Lösungsmittelgemisch gemeinsam mit einem großen Teil der neben Propenoxid bei der direkten Flüssigphasenoxidation des Propens gebildeten Produkte bei der destillativen Aufarbeitung des erhaltenen Reaktionsgemisches über Kopf abgenommen werden muß.

Weitere Anforderungen an die für das Lösungsmittelgemisch ausgewählten Substanzen sind, daß sie unter den Bedingungen der Flüssigphasenoxidation des Propens eine hinreichende thermische und Oxidationsstabilität besitzen.

Die direkte Oxidation des Propans zu Propenoxid in der Flüssigphase wird in Gegenwart des erfindungsgemäßen Lösungsmittelgemisches in üblicher Weise durchgeführt. Die Umsetzung erfolgt mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 120 und 220°C, der Reaktionsdruck zwischen 2 und 15 MPa. Die Umsetzung kann sowohl bei Abwesenheit eines Katalysators als auch in Gegenwart eines für diese Reaktion üblichen homogenen oder heterogenen Katalysators erfolgen.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1

In das Reaktionsgefäß eines Stahlautoklaven werden 100 g Dimethylphthalat gegeben. Anschließend werden aus einem Dosiergefäß 45 g verflüssigtes Propen in das Reaktionsgefäß gedrückt. Durch Zugabe von Preßluft wird der Druck in dem Reaktionsgefäß so erhöht, daß sich bei der gewählten Untersuchungstemperatur von 160°C ein Gesamtdruck von 5 MPa einstellt. Nachdem sich unter diesen Bedingungen das Gleichgewicht zwischen der flüssigen Phase und der Gasphase eingestellt hat, wird direkt aus der flüssigen Phase eine Probe zur gaschromatographischen Bestimmung des unter diesen Bedingungen darin gelösten Propens genommen.

Die Auswertung der Gaschromatogramme ergibt, daß bei einer Temperatur von 160°C und einem Gesamtdruck von 5 MPa in 100 g Dimethylphthalat 14 g Propen gelöst sind.

In der gleichen Weise wird ermittelt, daß einer Temperatur von 160°C und einem Gesamtdruck von 5 MPa in 100 g Aceton 40,5 g Propen gelöst sind.

In einem Druckreaktor aus rostfreiem Stahl werden zu einem aus 75 g Dimethylphthalat und 25 g Aceton bestehenden Lösungsmittelgemisch 45 g verflüssigtes Propen gegeben. Bei einem Reaktionsdruck von 5 MPa und einer Reaktionstemperatur von 155°C wird durch den Reaktor ein Luftstrom von 30,5 l/h geleitet. Das Reaktionsgemisch wird mit Hilfe eines Hubrührers intensiv durchmischt. Nach 45 Minuten wird die Reaktion abgebrochen und das erhaltene Reaktionsprodukt analysiert. Aus der Summe aller gebildeten Reaktionsprodukte wird der Umsatz des Propens zu 16,0 Mol-% ermittelt, wobei die Selektivität zu Propenoxid 47,0 Mol-% beträgt.

Beispiel 2

Analog den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen werden in einem Druckreaktor aus rostfreiem Stahl 45 g Propen bei Einsatz eines aus 90 g Dimethylphthalat und 10 g Aceton bestehenden Lösungsmittelgemisches oxidiert. Nach einer Reaktionszeit von 45 Minuten beträgt der Umsatz des Propens 11,5 Mol-%, wobei die Selektivität zu Propenoxid zu 48,5 Mol-% bestimmt wird.

Beispiel 3

Nach der in Beispiel 1 angegebenen Methode wird ermittelt, daß sich in 100 g Benzen bei 160°C und einem Druck von 5 MPa 35,5 g Propen lösen.

Analog den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen werden in einem Druckreaktor aus rostfreiem Stahl 45 g Propen bei Einsatz eines aus 80 g Dimethylphthalat und 20 g Benzen bestehenden Lösungsmittelgemisches oxidiert. Nach einer Reaktionszeit von 45 Minuten beträgt der Umsatz des Propens 13,0 Mol-% bei einer Selektivität zu Propenoxid von 47,0 Mol-%.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Analog den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen werden in einem Druckreaktor aus rostfreiem Stahl 45 g Propen bei Verwendung von 100 g Dimethylphthalat als Lösungsmittel oxidiert. Nach einer Reaktionszeit von 45 Minuten beträgt der Umsatz des Propens 6,5 Mol-%. Als Selektivität für die Bildung von Propenoxid werden 46,5 Mol-% ermittelt.