



Patent erteilt nach
§ 49 Abs. 1 PatG
i. V. m. § 6 ErstrG

(51) Int. Cl.⁶: C 07 C 39/04 C 07 C 15/085
C 07 C 37/08 C 07 C 49/08
C 07 C 31/10 C 07 C 45/53
C 07 C 2/66 B 01 J 29/08

DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(41) Aufgebot zur Akteneinsicht:	(43) Veröff.-tag der Offenlegungs- schrift:	(45) Veröff.-tag der Patent- erteilung
DD C 07 C / 344 377 4	28. 11. 89	07. 05. 92	—	02. 09. 93

(30) Unionspriorität:		
(31) 63-300300	(32) 28. 11. 88	(33) JP
63-302617	30. 11. 88	JP
63-328722	26. 12. 88	JP

(72) Erfinder: Araki, Shintaro, Ichihara-shi, Chiba, JP; Matsunaga, Fujihisa, Wakayama-shi, Wakayama, JP; Fukuhara, Hiroshi, Ichihara-shi, Chiba, JP

(73) Patentinhaber: Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., 2-5, Kasumigaseki 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, JP

(54) Verfahren zur Herstellung von Phenol

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE-PS 2 703 445 C 2 GB 1 207 133 = DE-AS 1 643 375 JP 58-216 128 A JP 63-150 231 A
SU 622 801

(55) Phenol; Phenolherstellung; Cumol; Cumoloxidation; Cumolhydroperoxid; Benzolalkylierung; Acetonhydrierung; Zeolithkatalysator

(57) Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Phenolherstellung. Erfindungsgemäß wird Benzol mit Isopropanol alkyliert, um Cumol zu erhalten. Danach wird Cumol zu Cumolhydroperoxid oxidiert und anschließend eine Säurespaltung durchgeführt, um zu Phenol und Aceton zu gelangen. Aceton wird danach zu Isopropanol hydriert, das in der ersten Stufe wieder eingesetzt werden kann.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Phenol, **gekennzeichnet durch folgende Schritte:**
 - a) Alkylierung von Benzol mit Isopropanol zur Herstellung von Cumol in der Gegenwart eines protonenausgetauschten Strukturzeoliths vom Y-Typ mit einem Verhältnis von Siliciumdioxid zu Aluminiumoxid von 4 bis weniger als 10;
 - b) Oxidation des Cumols aus Schritt a) unter Erhalt von Cumolhydroperoxid;
 - c) Säurespaltung des gebildeten Cumolhydroperoxids zur Erzeugung von Phenol und Aceton und
 - d) Hydrierung des erhaltenen Acetons aus Schritt c) zu Isopropanol, das zu Schritt a) rückgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das molare Verhältnis von Benzol zu Isopropanol in dem Bereich von 1/10 bis 10/1 liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Alkylierung bei einer Temperatur von 150°C bis 350°C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Alkylierung von Benzol mit Isopropanol in einem Reaktor durchgeführt wird, mit folgenden Schritten:
Unterteilung der olefinhaltigen Reaktionsmischung in dem Reaktor in eine erste und eine zweite Portion, so daß das Verhältnis der ersten Portion zu der zweiten Portion in dem Bereich von 2/1 zu 100/1 liegt; erneute Rückführung der ersten Portion zu dem Reaktor und Abziehen der verbleibenden zweiten Portion aus dem Reaktionssystem als eine Reaktionsproduktmischung, wodurch die prozentuale Ausbeute der Alkylierung erhöht wird, während die Bildung von Olefinnebenprodukten aus Isopropanol minimiert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Hydrierung bei dem Schritt d) bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 200°C durchgeführt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phenol über Cumol.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich insbesondere auf die Herstellung von Cumol durch Alkylierung einer aromatischen Verbindung, auf die Herstellung von Phenol über Cumol und auf die Alkylierung einer aromatischen Verbindung unter Verwendung eines Alkohols als Alkylierungsmittel.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Alkylierte aromatische Verbindungen, die durch Alkylierung aromatischer Verbindungen gewonnen werden, sind kommerziell wichtige Zwischenlagerstoffe. So ist zum Beispiel Cumol, das durch Reagieren von Benzen mit Propylen gewonnen wurde, eine sehr wichtige Verbindung als Reaktionsteilnehmer für die Synthese von Phenol.

Cumol wird im allgemeinen durch Alkylierung von Benzen mit Propylen hergestellt. Zu diesem Alkylierungsprozeß wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt. In der Japanischen Patentanmeldung Kokai Nr. 40419/1982 wird zum Beispiel die Alkylierung unter Flüssigphasenbedingungen bei Verwendung von Lewis-Säurekatalysatoren offenbart. In der US-Patentschrift 2375724 wird die Verwendung von festen Phosphorsäurekatalysatoren offenbart.

Cumol wird auch durch Alkylierung von Benzen mit Isopropanol hergestellt. Die Reaktion unter Gasphasenbedingungen bei Verwendung fester Säuren ist hinreichend bekannt und in den JP-Kokai Nr. 159427/1983 und 159430/1983 offenbart. Es wurde auch die Reaktion unter Flüssigphasenbedingungen vorgeschlagen. In der US-PS 4011 278 wird zum Beispiel die Alkylierung in Gegenwart eines H-Mordenit-Katalysators offenbart, dessen Silika-Aluminiumoxid-Verhältnis auf 40 eingestellt war.

Bei diesen Verfahren zur Synthese von Cumol gibt es mehrere Probleme. So ist zum Beispiel bei der Alkylierung unter Verwendung von Lewis-Säuren die Gegenwart von Alkoholen erforderlich, da die Katalysatoren durch das im Reaktionssystem befindliche Wasser leicht entaktiviert werden. Die Alkylierung mit Alkohol ist jedoch unmöglich. Die Gasphasenalkylierung mit Isopropanol ist im wesentlichen nicht praktikabel, und zwar aufgrund der niedrigen Alkylierungsumwandlung und des schnellen Zerfalls des Katalysators, der zur Kompensierung einer derartigen kurzen Haltbarkeit häufig regeneriert werden muß.

Die Flüssigphasenalkylierung mit Isopropanol weist eine hohe Alkylierungsumwandlung auf, ist jedoch hinsichtlich ihrer praktischen Wirksamkeit anzuzweifeln, da die prozentuale Ausbeute des Endproduktes nicht nachgewiesen wurde. Für die großtechnische Produktion muß bei diesem Prozeß noch ein Problem gelöst werden, da zur Wasserabweisung teure Katalysatoren wie ZSM-5-Zeolith mit einem hohen Silika-Aluminiumoxid-Verhältnis und dealuminierter H-Mordenit eingesetzt werden.

Bei der bisherigen Technik wurde zur Herstellung von Cumol Benzol mit Propylen umgesetzt. Cumol zum Cumolhydroperoxid oxydiert und die Säurespaltung von Cumolhydroperoxid in Phenol und Aceton durchgeführt. Ein herkömmliches Verfahren zur Phenolherstellung, bei dem diese Schritte miteinander kombiniert werden, ist allgemein als Cumol- oder Cumol-Phenol-Verfahren bekannt.

Es ist ebenfalls ein Verfahren zur Hydrierung von Aceton zu Isopropanol hinreichend bekannt. Dieses Verfahren wird heute noch häufig zur Bestimmung der katalytischen Aktivität eines Hydrierungskatalysators oder zu anderen Zwecken angewendet. So wird zum Beispiel die Aktivität von Raney-Nickelkatalysatoren oftmals durch Vergleich ihres Acetonhydrierungsvermögens untersucht. Es wurden mehrere fortgeschrittene Verfahren vorgeschlagen, die in den JP-Kokai 12729/1987 und 77338/1987 offenbart wurden.

Für die Alkylierung von Benzol mit Isopropanol ist die in den JP-Kokai 159427/1983 und 159430/1983 offenbarte Reaktion unter Gasphasenbedingungen bei Verwendung fester Säuren hinreichend bekannt. Es wurde auch die Reaktion unter Flüssigphasenbedingungen vorgeschlagen, die in der US-PS 4011278 offenbart wurde.

Hinsichtlich der Wiederverwendung des im Cumol-Verfahren als Nebenprodukt entstehenden Acetons, zum Beispiel durch dessen Umwandlung in Isopropanol, wurden keine verwertbaren Vorschläge unterbreitet.

Das allgemein als Cumol-Verfahren bekannte Verfahren zur Phenolherstellung ist durch die Herstellung des Nebenproduktes Aceton gekennzeichnet, die für bestimmte Aspekte von Vorteil, für andere Aspekte jedoch nachteilig ist. Sie ist im einzelnen ein Vorteil dahingehend, daß die gleichzeitige Herstellung von zwei Produkten in ein und derselben Herstellungsapparatur effizienter als die individuelle Herstellung in getrennten Apparaturen ist. Wenn hingegen die Proportion zwischen dem hergestellten Phenol und Aceton hinsichtlich des großtechnischen Bedarfs unausgeglichen ist, wird das Produkt, für das der Bedarf geringer ist, zum größten Teil nutzlos produziert.

In der Branche ist bekannt, daß für die kommenden Jahre ein Überschuß an Aceton vorhanden ist. Aus diesem Grunde wird die Herstellung des Nebenproduktes Aceton heute als ernster Nachteil des Cumol-Verfahrens angesehen. Obwohl Aceton zum größten Teil als Ausgangsstoff für die Herstellung von Methylmethacrylat eingesetzt wird, ist der Bedarf an Aceton aufgrund der Tatsache rückläufig, daß zu einem anderen Ausgangsstoff zur Herstellung von Methylmethacrylat übergegangen wurde.

Unter diesen Umständen besteht die Notwendigkeit zur Entwicklung eines Phenolherstellungsverfahrens, bei dem kein Aceton und andere Nebenprodukte anfallen. Obwohl bereits mehrere Vorschläge gemacht wurden, steht kein Verfahren zur Herstellung von Phenol mit einer zufriedenstellenden Ausbeute zur Verfügung.

Des Weiteren stellen Verunreinigungen des Propylens während der Herstellung des Cumols aus Benzol und Propylen im Cumol-Verfahren zur Phenolherstellung oftmals einen Nachteil dar. Das heißt, daß das zur Cumolherstellung eingesetzte Propylen im allgemeinen unter Verwendung von Rohöl als Ausgangsstoff hergestellt wird. Rohöl enthält jedoch Schwefelverbindungen und verschiedene Schwermetalle, und diese Verunreinigungen werden mitunter als Spurenverunreinigungen während des Herstellungsverfahrens auf das Propylen übertragen. So hemmen zum Beispiel Carbonylsulphid (COS) als Schwefelverbindung oder As als Schwermetallverunreinigung des Propylens die Funktion eines Katalysators (Aluminiumchlorid-HCl-Komplex) für die Cumolherstellung und stören somit den normalen Ablauf der Cumol-Synthese. Aus diesem Grunde ist zunächst ein strenges Reinigungsverfahren erforderlich, um eine Kontaminierung des Propylens durch diese Verunreinigungen zu verhindern. Die Art und die Menge dieser Verunreinigungen schwanken jedoch nicht nur in Abhängigkeit von der Herkunft des Rohöls, sondern auch von den unterschiedlichen Verfahrensbedingungen bei der Herstellung des Propylens aus Rohöl. Derartige Unregelmäßigkeiten belasten das Propylenreinigungsverfahren mit außerordentlich komplexen und schwierigen Arbeitsschritten.

Infolgedessen wurde die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung von Propylen mit hochstabiler Reinheit und ohne derartige Verunreinigungen erwartet, um die extreme Belastung mit Arbeitsschritten während des Propylenreinigungsverfahrens zu verringern.

Hinsichtlich der Alkylierung aromatischer Verbindungen ist in der Branche eine Vielzahl von Verfahren bekannt. So wird zum Beispiel das Alkylierungsverfahren unter Verwendung von Olefinen in der Industrie in großem Umfang angewendet und hat sich zu einer der wichtigsten industriellen Techniken entwickelt. Es wurden auch zahlreiche Vorschläge für das Alkylierungsverfahren unter Verwendung von Alkoholen unterbreitet.

Nachstehend sind verschiedene Verfahren zur Alkylierung aromatischer Verbindungen unter Verwendung von Alkohol gemäß dem bisherigen Stand der Technik beschrieben.

(1) In der Japanischen Patentanmeldung Kokai Nr. 159430/1983 wird ein Verfahren zur Herstellung einer 1,4-Dialkylbenzolverbindung in Gegenwart eines oxidmodifizierten Zeolithkatalysators offenbart.

(2) In der Japanischen Patentanmeldung Kokai Nr. 263934/1986 wird ein Verfahren zur Herstellung von p-Xylol durch Alkylierung von Toluol mit Methanol in Gegenwart eines Zeolithkatalysators des Typs ZSM-5 offenbart.

(3) In den Japanischen Patentanmeldungen Kokai Nr. 216128/1983 und 159427/1983 werden Verfahren zur Herstellung eines Monoalkylbenzols oder Dialkylbenzols durch Reagieren von Benzol oder Alkylbenzol mit einem Alkohol in Gegenwart eines protonenausgetauschten Mordenit-Zeolithkatalysators offenbart.

(4) In der US-Patentschrift Nr. 4011278 wird ein Verfahren zur Alkylierung verschiedener aromatischer Verbindungen mit Alkoholen in Gegenwart eines Zeolithkatalysators des Typs ZSM-5 offenbart.

All diese Verfahren zielen auf die Erhöhung der prozentualen Ausbeute des aromatischen Alkyl-Endproduktes durch Verbesserung des Katalysators ab.

Bei der Alkylierung aromatischer Verbindungen ist die wahlweise Herstellung einer gewünschten Verbindung im allgemeinen schwierig. Im einzelnen sind alkylierte Produkte gewöhnlich reaktionsfreudiger für die Alkylierung als die Ausgangsreaktionsteilnehmer, so daß die Alkylierung fortschreiten und höheralkylierte Produkte bilden kann, wodurch die selektive Alkylierung beschränkt wird. Aus diesem Grunde wurde eine Reihe von Vorschlägen zur Erreichung der selektiven Alkylierung durch Verbesserung des Katalysators unterbreitet.

Bei der Alkylierung aromatischer Verbindungen ist die Reaktivität vom sauren Wesen und der Form des verwendeten Katalysators abhängig. Im allgemeinen wird davon ausgegangen, daß durch das saure Wesen des Katalysators die Reaktionsgeschwindigkeit und durch die Form des Katalysators die Selektivität gesteuert werden.

Es ist darauf hinzuweisen, daß bei der Alkylierung unter Verwendung von Alkoholen Wasser entsteht. Im allgemeinen wird die Azidität saurer Katalysatoren in Gegenwart von Wasser abgeschwächt. Es kann sogar ein Verlust der katalytischen Azidität auftreten, und zwar vor allem dann, wenn es sich bei den verwendeten Katalysatoren um feste Säuren handelt. Deshalb wurden aufgrund der Tatsache, daß sich Wasser bilden kann, verschiedene Maßnahmen ergriffen, einschließlich der Anwendung scharfer Reaktionsbedingungen zur Erreichung einer höheren Reaktivität und des Einsatzes wasserresistenter Katalysatoren.

Die Selektivität der gewünschten Verbindung verringert sich jedoch unter derartig scharfen Reaktionsbedingungen oder in Gegenwart verbesserter Katalysatoren, zum Beispiel modifizierter, stark saurer Katalysatoren, da hochalkylierte Produkte entstehen oder die Dehydrierung der Alkohole zu Olefin-Nebenprodukten führt.

Aus der SU 622 801 ist der Alkylierung von Benzol mit einer Mischung aus Isopropanol, Isopropylether und Propylenoligomeren bekannt, wie sie bei der Isopropanolherstellung anfällt. Die Reaktion erfolgt in Anwesenheit eines sauren Katalysators.

Aus der GB 1 207 133 (= DE-AS 1 643 375) ist die Behandlung einer bei der Herstellung von Phenol anfallenden Reaktionsmischung bekannt, wobei Cumol oxidiert und das resultierende Cumolhydroperoxid anschließend zersetzt wird. Die DE 2 703 445 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Cumol durch Umsetzen von Propylen mit einem Benzenüberschuß in Gegenwart eines Zeolith-Katalysators.

Diese drei Verfahren arbeiten mit Ausgangsmaterialien, wobei der Anteil von zusätzlichen Stoffen im Verfahren der GB 1 207 133 durch Aceton, α -Methylstyrol, Acetophenol und polymere Restmaterialien gebildet wird und bei der DE 2 703 445 durch den hohen Propylenanteil, der die bei der Herstellung von Propylen aus Rohöl dort enthaltenen Schwefel- und Schwermetallverbindungen in die Reaktionsmischung mit einträgt.

Weiterhin sind aus der JP 58 261 128 und JP 63 150 231 Alkylierungsverfahren von Benzol und/oder aromatischen Verbindungen mit Olefin, Alkohol oder einem Alkylhalogenid als Alkylierungsmittel in Gegenwart von Zeolith-Katalysatoren bekannt.

Für die oben beschriebene Alkylierung aromatischer Verbindungen unter Verwendung von Alkoholen als Alkylierungsmittel wurde bisher jedoch kein großtechnisches Verfahren gefunden, das die selektive Herstellung eines gewünschten Reaktionsproduktes zuläßt.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines neuartigen und verbesserten Verfahrens zur Herstellung von Phenol mit technisch vertretbarer Ausbeute ohne Bildung eines Nebenproduktes.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verfahrensablauf und Katalysatorauswahl so zu gestalten, daß ein großtechnisch durchführbares Phenolherstellungsverfahren resultiert, bei dem keine unerwünschten Nebenprodukte anfallen.

Erfindungsgemäß erhält man Phenol durch

a) Alkylierung von Benzen mit Isopropanol zur Synthetisierung von Cumol in Gegenwart eines protonenausgetauschten Strukturzeoliths vom Y-Typs mit einem Verhältnis von Siliciumdioxid zu Aluminiumoxid von 4 bis weniger als 10;

b) Oxidation des erhaltenen Cumols aus (a) zum Cumolhydroperoxid;

c) Säurespaltung von Cumolhydroperoxid zur Synthetisierung von Phenol und Aceton und

d) Hydrierung des Acetons aus Stufe (c) zu Isopropanol, das in Stufe (a) zurückgeführt wird.

Durch Kombination dieser Arbeitsschritte haben die Erfinder ein Verfahren zur Herstellung von Phenol ohne die Bildung des Nebenproduktes Aceton entwickelt.

Das Problem beim Cumol-Verfahren lag daher eher in der Erzeugung großer Mengen des Nebenproduktes Aceton als in der niedrigen Ausbeute an Phenol. Dieser Mangel wird erfindungsgemäß behoben.

Erfindungsgemäß enthält darüber hinaus Cumol, das synthetisch mittels Isopropanol hergestellt wird, das durch Hydrierung aus Aceton umgewandelt wurde, keine der Schwefelverbindungen und Schwermetalle, die bei der Alkylierung von Benzol mit Propylen enthalten sind, das im allgemeinen unter Verwendung von Rohöl als Ausgangsstoff hergestellt wird.

Es wird zunächst der Einsatz des Alkylierungsmittels beschrieben, das vorwiegend Isopropanol enthält (einschließlich des Alkylierungsmittels, das aus Isopropanol besteht).

Bei der Herstellung von Cumol durch Alkylierung von Benzen mit Isopropanol wird ein fester und saurer Stoff als Katalysator benutzt. Zu den verwendbaren Katalysatoren gehören gewöhnlich feste Säuren wie Aktiviererde, Siliciumdioxid und Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Metalloxide wie Titanoxid, Zinkoxid und Zirkoniumoxid, verschiedene Zeolithe, die in diesen Jahren als formselektiver Katalysator Beachtung gefunden haben, und Verbindungen, in denen diese Zeolithe durch Metallionen modifiziert sind. Von diesen Katalysatoren werden die Zeolithe bevorzugt.

Der Zeolith ist vorzugsweise ein protonenausgetauschter Skelettzeolith des Typs Y mit einem Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Verhältnis zwischen 4:1 und weniger als 10:1.

Das Molverhältnis zwischen Benzen und Isopropanol liegt vorzugsweise im Bereich von 20:1 bis 1:10, besser zwischen 5:1 und 2:1.

Bei der praktischen Anwendung der Erfindung kann die Alkylierung des Benzens mit Isopropanol entweder diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen. Da feste Katalysatoren in unterschiedlichen Formen benutzt werden können, kann für pulverförmige Katalysatoren ein Fließbettssystem und für körnige Katalysatoren ein Festbettssystem eingesetzt werden. Aus Gründen der leichteren Trennbarkeit des Reaktorproduktes vom Katalysator und der Einfachheit des Reaktionsgefäßes wird der Einsatz eines Festbettsystems bevorzugt.

Bei dieser Form der Alkylierungsreaktion entstehen zusätzlich zum Endprodukt Cumol einige höheralkylierte Produkte und Wasser als Nebenprodukte. Deshalb wird das aus der Alkylierung resultierende Reaktionsgemisch einer fraktionierten Destillation unterzogen, durch die es in nichtreagiertes Propylen, nichtreagiertes Benzen, Cumol, höheralkylierte Produkte und Wasser getrennt wird. Das nichtreagierte Benzen und die höheralkylierten Produkte werden zur weiteren Alkylierung zum Alkylierungsarbeitsschritt zurückgeführt.

Der nächste Arbeitsschritt dient zur Oxydation des gewonnenen Cumols, um das Cumol in Cumolhydroperoxid umzuwandeln.

Die Oxydation des Cumols kann bei einer Temperatur zwischen 60 und 150°C, besser zwischen 90 und 130°C, und bei einem Druck zwischen 1 und 10 kp/cm² unter Verwendung von molekularem Sauerstoff erfolgen. Der molekulare Sauerstoff ist als Sauerstoffgas, Luft oder als ein mit einem Edelgas verdünntes Sauerstoffgemisch verfügbar. Zur Gewährleistung eines gleichmäßigen Verlaufs der Oxydation kann dem Reaktionssystem eine Alkaliverbindung beigemischt werden, um den pH-Wert des Reaktionssystems auf ein Optimum im Bereich zwischen 8,5 und 10,5 einzustellen. Die eingesetzte Alkaliverbindung schließt wäßrige Lösungen aus Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Kaliumhydroxid ein. Die Alkaliverbindung kann während des Verlaufs der Oxydation stufenweise in kleinen Mengen beigemischt werden, um den optimalen pH-Wert des Reaktionssystems während des gesamten Verfahrens aufrechtzuerhalten. Die für diese Oxydation erforderliche Reaktionsdauer ist im einzelnen nicht begrenzt, kann jedoch so gewählt werden, daß die maximale Selektivität des Endproduktes oder des Cumolhydroperoxids erreicht wird.

Zum gleichmäßigen Einleiten der Oxydation wird dem Reaktionssystem vorzugsweise ein Initiator beigemischt. Beispiele für den Initiator sind Azoverbindungen wie α, α -Azobisisobutyronitril und α, α -Azobiscyclohexylnitril.

Das aus der Oxydation des Cumols resultierende Cumolhydroperoxid ist ebenfalls ein bevorzugter Initiator. Der Initiator wird dem System vorzugsweise in einer Menge zwischen etwa 0,1 und 5 Ma.-%, besser zwischen etwa 0,5 und 2 Ma.-%, bezüglich der Reaktionsteilnehmer beigemischt. Die Oxydation kann diskontinuierlich, kontinuierlich oder halbkontinuierlich erfolgen.

Der nächste Arbeitsschritt dient zur Säurespaltung des Cumolhydroperoxids in Phenol und Aceton. Das Cumolhydroperoxid ist in dem aus dem vorigen Arbeitsschritt resultierenden Reaktionsgemisch oft in einer Konzentration zwischen etwa 20 und 30 Ma.-% vorhanden. Das Reaktionsgemisch sollte durch Destillation vorzugsweise so konzentriert werden, daß sich die Konzentration des Cumolhydroperoxids auf 60 bis 85 Ma.-% erhöht, bevor das Gemisch der Säurespaltung unterzogen wird. Eine derartige Konzentration kann bei Temperaturen von bis zu 150°C, vorzugsweise bei 100°C, erfolgen. Eine Konzentration bei zu hohen Temperaturen würde unerwünschterweise zur thermischen Zersetzung des Cumolhydroperoxids führen, woraus eine geringere Ausbeute des Endproduktes oder Phenols resultieren würde. Solange eine wirksame Konzentration erreicht wird, sollte die Temperatur zur sicheren Handhabung des Peroxids vorzugsweise so niedrig wie möglich sein.

Als Katalysator für die Spaltung in diesem Arbeitsschritt wird eine Säureverbindung benutzt. Zu hierin verwendeten Katalysatoren gehören starke Säuren wie Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure. Ebenfalls eingeschlossen sind Heteropolysäuren wie Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure. Es können auch feste Säuren wie ionenausgetauschte Harze und Siliciumdioxid-Aluminiumoxid verwendet werden. Der Katalysator wird vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,1 bis 5 Ma.-%, besser zwischen 0,1 und 2 Ma.-%, bezüglich des Reaktionsgemischkonzentrats beigemischt.

Als Reaktionsmedium wird für die Säurespaltung auch ein Lösungsmittel benutzt. Beispiele für das Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzen, Toluol, Xylen und Cumen; aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Heptan, Cyclohexan und Methylcyclohexan; Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol; Ketone wie Aceton, Methylethylketon und Methylisobutylketon sowie Ether wie Diisopropylether und Dibutylether. Aceton ist das am meisten bevorzugte Reaktionsmedium, da es durch die Säurespaltung des Cumolhydroperoxids entsteht. Die Menge des eingesetzten Lösungsmittels liegt vorzugsweise zwischen etwa dem 1- bis 20fachen, besser zwischen dem 2- bis 10fachen, der Masse des der Säurespaltung unterzogenen Reaktionsgemischkonzentrats.

Die Säurespaltung kann entweder kontinuierlich oder halbkontinuierlich erfolgen. Der diskontinuierliche Betrieb ist weniger erstrebenswert, da eine hochkonzentrierte Cumolhydroperoxidlösung in Kontakt mit dem Säurekatalysator kommen kann, was zu einer zu schnellen Spaltung führt.

Am Ende der Säurespaltung wird das Reaktionsgemisch konzentriert, um das Aceton zurückzugewinnen. Ein Teil des zurückgewonnenen Acetons wird erneut als Reaktionsmedium für die Säurespaltung benutzt, während das restliche Aceton, das durch die Säurespaltung des Cumolhydroperoxids erzeugten Menge entspricht, für den sich anschließenden Arbeitsschritt zur Hydrierung des Acetons zu Isopropanol zur Verfügung gestellt wird. Das Konzentrat, dem das Aceton entzogen wurde, wird einer Präzisionsdestillation zur Rückgewinnung des Endproduktes oder Phenols unterzogen.

Der nächste Arbeitsschritt dient der Hydrierung des gewonnenen Acetons zu Isopropanol.

Für den Arbeitsschritt der Hydrierung des Acetons zu Isopropanol werden Katalysatoren, oftmals Raney-Nickelkatalysatoren, benutzt. Ebenfalls benutzt werden können Nickelgruppen-Katalysatoren wie ein reduzierter Nickelkatalysator, der durch Reduktion von oxydiertem Nickel auf Kieselgur, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid oder ähnlichem reduziert wird; Kupfergruppen-Katalysatoren wie Kupfer-Chrom, Raney-Nickel-Kupfer, Kupfer-Zink; und Platingruppen-Katalysatoren wie Platin, Palladium, Ruthenium, Rhodium und ähnliche Metalle auf Aktivkohle, Aluminium oder anderen Trägern. Diese Katalysatoren sind als hydrierende Katalysatoren bekannt. Die Reaktionstemperatur kann zwischen Raumtemperatur und 200°C liegen. Zur Erreichung einer technisch vertretbaren Reaktionsgeschwindigkeit kann die Reaktionstemperatur zwischen 60 und 150°C liegen.

Zu hohe Reaktionstemperaturen sind aus Gründen der Ökonomie unerwünscht, da diese eine übermäßige Hydrierung des Acetons auslösen, wodurch sich die Ausbeute an Isopropanol verringert. Die Hydrierung kann sowohl als Flüssigphasen- als auch als Gasphasenreaktion erfolgen. Aus diesem Grunde kann der Druck zwischen dem atmosphärischen Druck und 80 kp/cm², besser zwischen 5 und 50 kp/cm², liegen. Wasserstoffgas wird bezüglich des Reaktionsteilnehmers Aceton in einem Molverhältnis zwischen 1/2 und 10/1, besser zwischen 1/1 und 5/1, eingesetzt.

Die Hydrierung kann beim Vorhandensein oder Fehlen eines Reaktionsmediums erfolgen. Beispiele für das hierin verwendete Lösungsmittel sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol. Es kann auch Isopropanol benutzt werden, das das Hydrierungsprodukt des Acetons ist.

Darüber hinaus können Glycole wie Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylenglycol und Triethylenglycol sowie Ether wie Diisopropylether, Dibutylether, Ethylenglycoldimethylether, Diglym (Diethylenglycoldimethylether) und Triglym verwendet werden. Ebenfalls benutzt werden können protonenfreie Lösungsmittel, wie zum Beispiel Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Acetonitril und Dimethylsulfoxid. Verwendet werden können auch gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Heptan, Cyclopentan und Cyclohexan. Bei der praktischen Durchführung der Hydrierung wird auch Wasser als Lösungsmittel bevorzugt.

Der Arbeitsschritt der Hydrierung kann diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen. In Abhängigkeit von der Form des verwendeten Katalysators kann die Reaktion in einem Fließbett mit Pulverkatalysatoren oder in einem Festbett mit körnigen Katalysatoren durchgeführt werden. Aus Gründen der leichten Trennbarkeit des Katalysators vom Reaktionsgemisch und der Einfachheit des Reaktionsgefäßes wird die Festbettreaktion bevorzugt.

Bei Durchführung der Hydrierung des Acetons in einem Festbett kann Wasserstoffgas entweder in einem Gas-Flüssigkeit-Gegenstrom oder in einem Gas-Flüssigkeit-Parallelstrom mit dem Reaktionsgemisch in Kontakt gebracht werden. Der Flüssigkeits- und der Gasstrom können in einem der Modi Flüssigkeitsabwärtsstrom-Gasaufwärtsstrom, Flüssigkeitsaufwärtsstrom-Gasabwärtsstrom und Flüssigkeitsabwärtsstrom-Gasabwärtsstrom eingesetzt werden. Zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wird der als Sickerbett bekannte Modus des Flüssigkeits-Gas-Abwärtsstroms bevorzugt.

Das resultierende Isopropanol wird anschließend mit Benzen alkyliert, um zu Cumol zu gelangen, das dann in der oben genannten Oxidationsstufe von Cumol wieder eingesetzt werden kann. Die Alkylierungsbedingungen wurden bereits oben beschrieben.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens mit den vorstehend erwähnten kombinierten Arbeitsschritten kann über Verbindungen mit 3 Kohlenstoffatomen eine vertretbare Menge Phenol aus Benzol hergestellt werden, ohne daß der Bedarf an Aceton berücksichtigt werden muß, das sich ansonsten im herkömmlichen Cumol-Verfahren als Nebenprodukt bildet.

Die prozentuale Ausbeute der Alkylierung läßt sich mittels des folgenden Ausdrucks definieren:

Ausbeute der Alkylierung = $(\text{Cumol} + 2 \times \text{Diisopropylbenzol} + 3 \times \text{Triisopropylbenzol}) / \text{Isopropanol-Charge} \times 100 (\%)$.

Obwohl sich die Erfinder seit langem mit der Alkylierung von aromatischen Verbindungen mit Alkoholen befassen, konnten sie bisher nicht die optimalen Reaktionsbedingungen für die effektive Herstellung alkylierter Produkte ermitteln. Die Erfinder haben herausgefunden, daß einer der Gründe dafür, daß alkylierte Produkte nicht mit hohen Ausbeuten hergestellt werden konnten, in der gleichzeitig mit der primären Alkylierungsreaktion stattfindenden Dehydrierung von Alkoholen zu suchen ist. Durch Dehydrierung von Alkoholen bilden sich Olefine. Es wurde herausgefunden, daß sich viele Olefine in der Reaktionslösung lösten, wenn durch die Reaktion geringe Mengen an alkylierten Produkten entstanden.

Daneben ist auch der Einsatz von Olefinen als Alkylierungsmittel für die Alkylierung aromatischer Verbindungen bekannt. Bei der Suche nach einer Maßnahme, mittels der die während der Primärreaktion als Nebenprodukte gewonnenen Olefine für die Alkylierung genutzt werden können, haben die Erfinder die vorliegende Erfindung gemacht.

Bei der vorliegenden Ausführungsform der Erfindung wird eine Methode zur kontinuierlichen Alkylierung einer aromatischen Verbindung „Benzol“ mit einem Alkylierungsmittel in Form eines Alkohols „Isopropanol“ in einem Reaktionsgefäß geschaffen, die die folgenden Arbeitsschritte umfaßt: Teilung eines Reaktionsgemisches, das Olefine enthält, aus dem Reaktionsgefäß in eine erste Teilmenge A und eine der zweiten Teilmenge B, so daß das Verhältnis zwischen der ersten und der zweiten Teilmenge (A/B) größer als Eins ist; Rückführung der ersten Teilmenge A in das Reaktionsgefäß; Entnahme der verbliebenen Teilmenge B aus dem Reaktionssystem als Reaktionsproduktgemisch.

Diese Methode ermöglicht, daß der als Alkylierungsmittel beigemischte Alkohol durch die Alkylierungsreaktion selektiv verbraucht werden kann, wobei eine minimale Teilmenge des Alkohols durch die Sekundärreaktion in Olefine umgewandelt wird. Auf diese Weise läßt sich die prozentuale Ausbeute des alkylierten Produktes ohne jegliche Unannehmlichkeiten erhöhen. Überraschenderweise wurde darüber hinaus festgestellt, daß sich das gewünschte monoalkylierte Produkt mit einer wesentlich höheren Selektivität gewinnen läßt, da der Anteil der höheralkylierten Produkte an der Gesamtmenge der alkylierten Produkte minimiert wird.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird nachstehend durch Beispiele näher erläutert. Es zeigt

Fig. 1: die schematische Darstellung eines Reaktionssystems für die praktische Anwendung der Methode gemäß der vorliegenden Erfindung.

Das in Fig. 1 dargestellte Reaktionssystem besteht aus einem Füllbehälter 1, der eine Alkylierungsfüllung in Form eines Gemisches aus einer aromatischen Verbindung und einem Alkohol enthält, ein säulenförmiges Reaktionsgefäß 3, das über eine Versorgungsleitung 2 mit dem Füllbehälter 1 verbunden ist, sowie einen Öl-/Wasserabscheider 6, der über eine Produktabflußleitung 4 und ein darin befindliches Druckregelventil 5 mit dem Reaktionsgefäß 3 verbunden ist. Das Reaktionsgefäß 3 besitzt einen oberen Anschluß 12 und einen unteren Anschluß 13, die über eine Rückflußleitung 9 miteinander verbunden sind. Die Versorgungsleitung 2 ist neben dem oberen Anschluß 12 an die Rückflußleitung 9 angeschlossen, während die Abflußleitung 4 neben dem unteren Anschluß 13 mit der Rückflußleitung 9 verbunden ist. Zur Versorgungsleitung 2 gehört eine Speisepumpe 10 zum Pumpen der Fülllösung. Die Rückflußleitung 9 umfaßt eine Umlaufpumpe 11 zur Rückführung der Reaktionslösung.

Das Reaktionsgefäß 3, das mit einem festen Katalysator gefüllt ist, was später beschrieben wird, wird von der Versorgungsleitung 2 über den oberen Anschluß 12 gefüllt, wobei ein Teil der Reaktionslösung aus dem unteren Anschluß 13 des Reaktionsgefäßes austritt und durch die Rückflußleitung 9 fließt. Die am unteren Anschluß 13 des Reaktionsgefäßes 3 abgenommene Reaktionslösung wird in zwei Teilmengen geteilt. Die erste Teilmenge wird über die Rückflußleitung 9 in das Reaktionsgefäß 3 zurückgeführt. Die zweite Teilmenge wird über die Abflußleitung 4 zum Öl-/Wasserabscheider 6 geleitet, wo sie in ein Reaktionsprodukt 7 und in das entstandene Wasser 8 getrennt wird, die dann aus dem System herausgenommen werden.

Zur Einleitung der Reaktion wird die Reaktionscharge in das Reaktionsgefäß 3 und in die Rückflußleitung 9 geleitet, die den oberen Anschluß 12 und den unteren Anschluß 13 des Reaktionsgefäßes miteinander verbindet. Die Umlaufpumpe 11 pumpt einen Teil der aus dem unteren Anschluß 13 des Reaktionsgefäßes 3 austretenden Reaktionslösung wieder zum oberen Anschluß 12. Die im Reaktionsgefäß 3 befindliche Lösung läuft auf diese Weise über die Rückflußleitung 9 ständig um. Der Strom der ersten Teilmenge der Reaktionslösung durch die Rückflußleitung 9 und über die Umlaufpumpe 11 wird auf einen Durchsatz A reguliert. Das Reaktionsgefäß 3 ist auf Vorgabebedingungen eingestellt, während die Reaktionslösung kontinuierlich zurückgeführt wird.

Wenn die Reaktionsbedingungen die Vorgabebedingungen erreicht haben, unter denen die Alkylierungsreaktion stattfindet, wird die Speisepumpe 10 betätigt und beginnt, die im Behälter 1 befindliche Alkylierungscharge in Form eines Gemisches aus einer aromatischen Verbindung und einem Alkohol über die Versorgungsleitung 2 und die Rückflußleitung 9 in das Reaktionsgefäß 3 zu pumpen. Der Strom der Alkylierungscharge wird auf einen Durchsatz B reguliert. Die Ströme durch die Versorgungsleitung 2 und die Rückflußleitung 9 summieren sich dann zu einem Gesamtstrom (A + B) zum Reaktionsgefäß 3. Da das Reaktionsgefäß 3 zu Beginn der Reaktion mit Lösung gefüllt wurde, führt der zusätzliche Zufluß der Alkylierungscharge zum Reaktionsgefäß 3 dazu, daß das Innere des Reaktionsgefäßes 3 mit Druck beaufschlagt wird, wodurch es zu einem Druckanstieg kommt. Das Druckregelventil 5 in der Abflußleitung 4 öffnet und leitet einen Teil der Reaktionslösung ab, so daß im Innern des Reaktionsgefäßes 3 der vorgegebene Druck gehalten wird. Der Durchsatz der in die Abflußleitung 4 abgeleiteten zweiten Teilmenge der Reaktionslösung wird so reguliert, daß er dem Durchsatz B der Alkylierungscharge entspricht.

Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung wird dann erreicht, indem die Pumpen und das Ventil so gesteuert werden, daß das Verhältnis zwischen den Durchsätzen A und B innerhalb des vorgegebenen Bereiches liegen kann.

Das Verfahren gemäß der Erfindung wird nachstehend detaillierter beschrieben.

Bei der praktischen Anwendung der Erfindung wird ein fester Katalysator eingesetzt. Verwendbare Katalysatoren sind im allgemeinen saure Feststoffe wie Silika-Aluminiumoxid, Aktiverde, Zeolithe, stark saure Ionenaustauscharze und Metalloxide. Zu den Zeolithkatalysatoren zählen oxidmodifizierte Zeolithe des Typs ZSM-5, protonenausgetauschte Zeolithe des Typs Mordenit, Zeolithe des Typs Y, Zeolithe des Typs US-Y und jene Zeolithe, die durch Metallionen weiter modifiziert sind. Beispiele für verwendbare Metalloxide sind Oxide des Eisens, Cobalts, Nickels, Chroms und ähnlicher Metalle, Oxide des Titans und Zirkoniums sowie Oxide des Vanadiums, Niobs, Antimons und ähnlicher Metalle.

Der hierin eingesetzte Katalysator kann entweder als Pulver oder in körniger Form vorliegen, obwohl aufgrund der einfachen Trennbarkeit des Reaktionsgemisches vom Katalysator körnige Katalysatoren bevorzugt werden.

Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 100 und 350°C, besser zwischen 150 und 300°C. Der Reaktionsdruck ist nicht auf einen bestimmten Wert begrenzt, solange er ausreichend ist, um im Inneren des Reaktionsgefäßes die Flüssigphase aufrechtzuerhalten.

Bei der praktischen Anwendung der Erfindung ist der Durchsatz A des ersten Teils der durch das Reaktionssystem zurückgeführten Reaktionslösung im Verhältnis zum Durchsatz B der frisch zugeführten Alkylierungscharge (der gleich dem Durchsatz des zweiten Teils der Reaktionslösung, der dem Reaktionssystem entzogen wird, ist) kritisch. Das Verhältnis von A/B sollte größer als Eins sein und vorzugsweise im Bereich zwischen 2 und 100, besser zwischen 2 und 50, liegen. Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei einem A/B-Verhältnis von bis zu 1 unwirksam und ist bei einem A/B-Verhältnis von bis zu 2 kaum wirksam. Keine weitere Verbesserung läßt sich mit einem A/B-Verhältnis von mehr als 100 erreichen, was auf den unökonomischen Einsatz einer Pumpe mit einer unnötigerweise erhöhten Kapazität hinweist.

Die Menge der bei der praktischen Anwendung der Erfindung zugeführten Alkylierungscharge kann bei einer stündlichen Raumgeschwindigkeit der Flüssigkeit zwischen 0,1 und 20 h⁻¹, vorzugsweise zwischen 0,5 und 10 h⁻¹, liegen.

Bei der praktischen Anwendung der Erfindung ist die Alkylierungscharge ein Gemisch aus einer aromatischen Verbindung (aromatischen Verbindungen) und einem Alkohol (Alkoholen). Das Molverhältnis zwischen der aromatischen Verbindung und dem Alkohol kann im Bereich von 1/1 bis 12/1 liegen und beträgt vorzugsweise zwischen 2/3 und 8/1.

Unter den zahlreichen Kombinationen von Alkoholen und aromatischen Verbindungen hat die Alkylierung von Benzol mit Isopropanol größte Bedeutung.

Bei der praktischen Anwendung der Erfindung kann dem Gemisch aus einem Alkohol und einer aromatischen Verbindung ein Lösungsmittel beigemischt werden. Es können solche Lösungsmittel verwendet werden, die nicht an der relevanten Alkylierungsreaktion teilnehmen. Beispiele hierfür sind Kohlenwasserstofflösungsmittel wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclopentan und Cyclohexan.

Für das erfindungsgemäße Verfahren wird eine kontinuierlich ablaufende Reaktion bevorzugt. Bei dem Reaktionsgefäßtyp für eine kontinuierliche Reaktion kann es sich entweder um ein Fließbettssystem mit einem pulverförmigen Katalysator oder um ein Festbettssystem mit einem körnigen Katalysator handeln.

Die folgende Beispiele beziehen sich auf die Herstellung von Phenol.

Beispiel 1

Alkylierung von Benzol mit Isopropanol

Eine vertikale Reaktionsäule aus rostfreiem Stahl mit einem Innendurchmesser von 25,4 mm (1 Zoll) und einer Länge von 500 mm wurde im mittleren Teil mit 50 ml Zeolith des US-Typs Y gefüllt. Das Reaktionsgefäß wurde mit einer Charge in Form eines Gemisches aus Benzol und Isopropanol im Molverhältnis 5/1 gefüllt, wobei das Isopropanol von der Hydrierungsstufe zurückgeführt wurde, was an späterer Stelle beschrieben wird. Das Reaktionsgefäß wurde erwärmt. Als eine Temperatur von 230°C erreicht war, wurde am Boden des Reaktionsgefäßes die zusätzliche Charge mit einer Fließgeschwindigkeit von 50 ml/h zugeführt. Die Reaktion wurde 15 Stunden lang fortgesetzt, wobei ein Reaktionsdruck von 25 kg/cm² aufrechterhalten wurde. Während dieses Prozesses wurde keine Gasentwicklung festgestellt. Es wurde ein Reaktionsprodukt gewonnen, das getrennte organische und wäßrige Phasen enthielt. Die organische Phase des Reaktionsproduktes wurde mittels der Gaschromatographie analysiert, wobei eine Umwandlung von Isopropanol und Propylen von 99,4%, eine Ausbeute an Cumol von 17,7%, eine Ausbeute an Diisopropylbenzol (DIPB) von 0,7% und eine Alkylierungsausbeute auf der Basis von Isopropanol von 93,8% ermittelt wurden. In der organischen Phase waren 0,35 Ma.-% Propylen gelöst.

Oxydation von Cumol

Ein aus rostfreiem Stahl bestehender 500-ml-Autoklav, der mit einem Druckluftschlauch, einem Alkalizuführanschluß, einer Probennehmerdüse, einem Thermometerrohr, einem Rückflußkühler und einem Intensivrührwerk ausgerüstet war, wurde mit 120 Gramm Cumol, 30 Gramm 5%iger wäßriger Natriumcarbonatlösung und 0,5 Gramm eines α,α' -Azobisisobutyronitril-Initiators gefüllt. Die im Autoklav befindliche Luft wurde mit Stickstoff abgeführt. Anschließend wurde der Stickstoffdruck mit einem Anfangsdruck von 5 kg/cm² verarbeitet. Unter Rühren des Inhalts des Autoklavs wurde mit der Erwärmung begonnen. Als eine Innentemperatur von 110°C erreicht war, wurde mit dem Einblasen von Luft begonnen. Gleichzeitig mit dem Beginn des Einblasens der Luft wurde die Drehzahl des Rührwerks erhöht, um einen ausreichenden Kontakt zwischen Gas und Flüssigkeit zu gewährleisten. Das Cumol wurde durch Einblasen von Luft mit einer Geschwindigkeit von 30 l/h oxydiert. Während des Verlaufs der Oxydationsreaktion wurden über die Probennehmerdüse in regelmäßigen Abständen Proben des Reaktionsgemisches entnommen, um den pH-Wert des Reaktionsgemisches zu bestimmen. Über den Alkalizuführanschluß wurden geringe Mengen 5%iger wäßriger Natriumcarbonatlösung in das Reaktionsgefäß gepumpt, so daß das Reaktionsgemisch auf einem pH-Wert von 9 bis 10 gehalten wurde.

10 Stunden nach dem Beginn des Einblasens der Luft wurde die Reaktion beendet. Das Reaktionsgemisch wurde dem Autoklav entnommen und in eine ölige und eine wäßrige Phase getrennt. Die ölige Phase wurde zur Bestimmung des Gehalts an Cumolhydroperoxid mittels der Flüssigkeitschromatographie analysiert, wobei herausgefunden wurde, daß die ölige Phase 26 Ma.-% Cumolhydroperoxid enthielt.

Säurespaltung des Cumolhydroperoxids

Die aus der Oxydation von Cumol resultierende ölige Phase wurde bei einer Temperatur von 100°C und einem Vakuum von 160 mm Hg konzentriert, wodurch das nicht in Reaktion getretene Cumol abdestilliert wurde. Der Konzentrierungsprozeß wurde abgebrochen, als die ölige Phase um einen Faktor von etwa 3 konzentriert war. Die ölige Phase enthielt dann etwa 78 Ma.-% Cumolhydroperoxid.

Ein mit einem Rührwerk, einem Tropftrichter, einem Thermometerrohr und einem Rückflußkühler ausgestatteter vierhalsiger 500-ml-Kolben wurde mit 150 ml Aceton und 2 Gramm konzentrierter Schwefelsäure gefüllt. Der Tropftrichter wurde mit 100 Gramm des Cumolhydroperoxid-Konzentrats gefüllt. Der Kolben wurde in ein Wasserbad mit einer Temperatur von 80°C gestellt, um unter Rühren des Kolbeninhalts einen kontinuierlichen Rückfluß des Acetons zu bewirken.

Unter dem Acetonrückfluß wurde das Cumolhydroperoxid-Konzentrat aus dem Trichter tröpfchenweise in den Kolben gegeben. Die Geschwindigkeit der Konzentratzugabe wurde unter Beachtung der Menge des zurückfließenden Acetons eingestellt. Nach der Zugabe des gesamten Cumolhydroperoxid-Konzentrats wurde die Reaktion weitere 30 Minuten fortgesetzt. Am Ende der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mittels der Flüssigkeitschromatografie analysiert, wobei sich herausstellte, daß die verbliebene Menge an Cumolhydroperoxid gering war, was eine Umwandlung von annähernd 100% bedeutet. Es wurde herausgefunden, daß Phenol in einer Menge produziert wurde, die 95% des umgewandelten Cumolhydroperoxids entsprach. Zur Neutralisierung des Schwefelsäure-Katalysators wurde dem Reaktionsgemisch pulverförmiges Natriumcarbonat beigemischt. Mittels Filtration wurden die Feststoffe aus dem neutralisierten Reaktionsgemisch entfernt, und das Filtrat wurde zum Zwecke der Rückgewinnung des Acetons konzentriert. Die zurückgewonnene Acetonmenge enthielt die Acetoncharge plus 28,5 Gramm Aceton, das aus der Säurespaltung des Cumolhydroperoxids resultierte.

Hydrlierung von Aceton

Ein vertikales Reaktionsrohr aus rostfreiem Stahl mit einem Innendurchmesser von 25,4 mm (1 Zoll) und einer Länge von 500 mm wurde in einer Zwischenstufe mit 50 Gramm (24 ml) klumpiger Raney-Nickellegierung (R-20L, hergestellt von Nikko Rika K. K.) gefüllt. Das Reaktionsrohr wurde mit Wasser gefüllt, und im Anschluß daran wurde zur Entwicklung des Raney-Nickelkatalysators langsam eine 20%ige wäßrige Natriumhydroxid-Lösung in das Rohr gepumpt. Die Innentemperatur des Reaktionsgefäßes stieg an, da durch die Katalysatorentwicklung Wärme freigesetzt wurde. Der Durchsatz an Natriumhydroxid-Lösung wurde so geregelt, daß die Innentemperatur des Reaktionsgefäßes 60°C nicht überschritt. Nach dem Einpumpen von 0,5 Litern Natriumhydroxid-Lösung wurde der Zulauf zur Spülung der Füllung des Reaktionsgefäßes durch Wasser ersetzt. Die Spülung wurde so lange fortgesetzt, bis das aus dem Reaktionsgefäß austretende Wasser neutral war. Nach der Spülung wurde Isopropanol in das Reaktionsgefäß gepumpt. Es wurde mit der Erwärmung des Reaktionsgefäßes begonnen.

Als die Innentemperatur 125°C erreicht hatte, wurde die Reaktion in Gang gesetzt, indem dem Reaktionsgefäß von unten Aceton mit einer Fließgeschwindigkeit von 19 g/h und Wasserstoff mit einem Durchsatz von 16 l/h zugeführt wurden. Das Reaktionsgefäß wurde auf einem Druck von 20 kg/cm² gehalten.

Das oben aus dem Reaktionsgefäß austretende Reaktionsgemisch wurde mittels eines Gas-Flüssigkeit-Separators in die Reaktionsflüssigkeit und das Wasserstoffgas getrennt. Die Reaktionsflüssigkeit strömte mit einer Fließgeschwindigkeit von 18,9 g/h und das Wasserstoffgas mit einem Durchsatz von 8,1 l/h aus.

Die Reaktion wurde fortgesetzt, während kontinuierlich Aceton und Wasserstoff zugeführt wurden. Das resultierende Isopropanol wurde zur Alkylierungsstufe zurückgeführt. Am Ende der neunstündigen Reaktion wurden die Reaktionsflüssigkeit und das Wasserstoffgas jeweils mittels der Gaschromatographie analysiert. Es wurde herausgefunden, daß 1 Ma.-% Aceton in der Reaktionsflüssigkeit verblieben war und daß der restliche Anteil ausschließlich aus Isopropanol bestand. Die Analyse des Gasaustritts ergab das Vorhandensein von 0,73% Methan, 0,02% Ethan und 0,07% Propan. Der Wirkungsgrad der Reaktion wurde auf der Grundlage dieser analytischen Ergebnisse berechnet, wobei eine Acetonumwandlung von 99,0% und eine Isopropanol-Ausbeute von 98,7% ermittelt wurden.

Das resultierende Isopropanol konnte als Alkylierungsmittel für die Alkylierung von Benzol wiederverwendet werden.

Beispiel 2

Eine vertikale Reaktionssäule aus rostfreiem Stahl mit einem Innendurchmesser von 25,4 mm (1 Zoll) und einer Länge von 500 mm wurde in der Mitte mit 50 ml protonenausgetauschten Zeoliths des Typs Y mit einem Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Verhältnis von 7 gefüllt. Das Reaktionsgefäß wurde mit einer Charge in Form eines Gemisches aus Benzol und Isopropanol in einem Molverhältnis von 5/1 gefüllt und erwärmt. Als eine Temperatur von 230°C erreicht war, wurde am Boden des Reaktionsgefäßes die zusätzliche Charge mit einer Fließgeschwindigkeit von 50 ml/h zugeführt. Die Reaktion wurde 15 Stunden lang fortgesetzt, wobei ein Reaktionsdruck von 25 kg/cm² aufrechterhalten wurde. Während dieses Prozesses wurde keine Gasentwicklung festgestellt. Es wurde ein Reaktionsprodukt gewonnen, das getrennte organische und wäßrige Phasen enthielt. Die organische Phase des Reaktionsproduktes wurde am Ende der 15stündigen Reaktion mittels der Gaschromatographie analysiert, wobei eine Umwandlung des Isopropanols von 99,4%, eine Ausbeute an Cumol von 19,8%, eine Ausbeute an Diisopropylbenzol (DIPB) von 5,1% und eine Alkylierungsausbeute auf der Basis von Isopropanol von 97,4% ermittelt wurden.

Beispiel 3

Eine vertikale Reaktionssäule aus rostfreiem Stahl mit einem Innendurchmesser von 25,4 mm (1 Zoll) und einer Länge von 500 mm wurde in der Mitte mit 50 ml protonenausgetauschten Zeoliths des Typs Y mit einem Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Verhältnis von 7 gefüllt. Das Reaktionsgefäß wurde mit einer Charge in Form eines Gemisches aus Benzol und Isopropanol in einem Molverhältnis von 3/1 gefüllt und erwärmt. Als eine Temperatur von 230°C erreicht war, wurde am Boden des Reaktionsgefäßes die zusätzliche Charge mit einer Fließgeschwindigkeit von 50 ml/h zugeführt. Die Reaktion wurde 200 Stunden lang fortgesetzt, wobei ein Reaktionsdruck von 25 kg/cm² aufrechterhalten wurde. Während dieses Prozesses wurde keine Gasentwicklung festgestellt. Es wurde ein Reaktionsprodukt gewonnen, das getrennte organische und wäßrige Phasen enthielt. Die organische Phase des Reaktionsproduktes wurde am Ende der 15stündigen Reaktion mittels der Gaschromatographie analysiert, wobei eine Umwandlung des Isopropanols von 99,7%, eine Ausbeute an Cumol von 21,5%, eine Ausbeute an DIPB von 11,8% und eine Alkylierungsausbeute auf der Basis von Isopropanol von 94,5% ermittelt wurden.

Vergleichsbeispiel 1

Herkömmlicher H-Mordenit wurde mit 6N Salzsäure behandelt, wodurch ein dealuminierter Mordenitkatalysator mit einem Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Verhältnis von 40 gewonnen wurde. Eine vertikale Reaktionsssäule aus rostfreiem Stahl mit einem Innendurchmesser von 25,4 mm (1 Zoll) und einer Länge von 500 mm wurde in der Mitte mit 50 ml des Katalysators gefüllt. Das Reaktionsgefäß wurde mit einer Charge in Form eines Gemisches aus Benzol und Isopropanol in einem Molverhältnis von 5/1 gefüllt und erwärmt. Als eine Temperatur von 230°C erreicht war, wurde am Boden des Reaktionsgefäßes die zusätzliche Charge mit einer Fließgeschwindigkeit von 50 ml/h zugeführt. Die Reaktion wurde 15 Stunden lang fortgesetzt, wobei ein Reaktionsdruck von 25 kg/cm² aufrechterhalten wurde. Während dieses Prozesses wurde keine Gasentwicklung festgestellt. Es wurde ein Reaktionsprodukt gewonnen, das getrennte organische und wäßrige Phasen enthielt. Die organische Phase des Reaktionsproduktes wurde mittels Gaschromatographie analysiert, wobei eine Umwandlung des Isopropanols von 9%, eine Ausbeute an Cumol von 16,3%, eine Ausbeute an DIPB von 4,5% und eine Alkylierungsausbeute auf der Basis von Isopropanol von 88,5% ermittelt wurden.

Aus den vorstehenden Beispielen ist ersichtlich, daß durch die Verwendung des speziellen Zeolith-Katalysators die Herstellung von Cumol aus Benzol in hohen Ausbeuten gewährleistet wird, wobei als Alkylierungsmittel Isopropanol eingesetzt wird. Die folgenden Beispiele beziehen sich auf die Alkylierung aromatischer Verbindungen.

Beispiel 4

Es wurde ein Reaktionssystem gemäß der Darstellung in Fig. 1 eingesetzt. Eine vertikale Reaktionsssäule aus rostfreiem Stahl mit einem Innendurchmesser von 25,4 mm (1 Zoll) und einer Länge von 500 mm wurde in der Mitte mit 50 ml Zeolith des US-Typs Y (TSZ-351PAH1, hergestellt von Toso K. K.; Nadelform mit einem Durchmesser von 1,5 mm) gefüllt. Das Reaktionsgefäß wurde mit Benzol gefüllt. Die Umlaufpumpe wurde eingeschaltet, um die Reaktionslösung mit einer Fließgeschwindigkeit von 700 ml/h zurückzuführen. Während das Innere des Reaktionsgefäßes bei einer Temperatur von 230°C und einem Druck von 25 kp/cm² gehalten wurde, wurde dem Reaktionsgefäß eine Reaktantencharge in Form eines Gemisches aus Benzol und Isopropanol in einem Molverhältnis von 5/1 mit einer Fließgeschwindigkeit von 50 ml/h zugeführt. Ein Teil des Reaktionsgemisches wurde mit einer Fließgeschwindigkeit, die der Zufuhrgeschwindigkeit des Benzol/Isopropanol-Gemisches entsprach, über die Abflußleitung abgelassen, die neben dem Boden des Reaktionsgefäßes von der Rückflußleitung abgezweigt wurde. Die Reaktion wurde unter kontinuierlicher Zufuhr des Benzol/Isopropanol-Gemisches 8 Stunden lang fortgesetzt.

Während des letzten einstündigen Zeitabschnitts wurde das Reaktionsgemisch in einer Menge von 42,8 Gramm abgelassen. Da es sich bei diesem Reaktionsgemisch um ein Gemisch aus einer öligen und einer wäßrigen Phase handelt, wurde die ölige Phase von der wäßrigen getrennt. Die ölige Phase wurde mittels Kapillar-Gaschromatographie analysiert, wobei eine Umwandlung des Isopropanols von 99,9% und eine Alkylierungsausbeute auf der Basis des Isopropanols von 98,4% ermittelt wurden.

Die alkylierten Produkte enthielten 21,8% Cumol, 3,3% Diisopropylbenzol und 0,1% Triisopropylbenzol, was auf eine Cumol-Selektivität von 89,5% hinweist. Der Prozentsatz der Bildung eines Propylen-Nebenproduktes betrug bei dieser Alkylierungsreaktion 0,7%.

Vergleichsbeispiel 2

Die im Beispiel 4 beschriebene Verfahrensweise wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß die Umlaufpumpe nicht eingeschaltet wurde.

Die Ergebnisse zeigten eine Umwandlung des Isopropanols von 99,8% und eine Alkylierungsausbeute auf der Basis von Isopropanol von 97,0%. Der Prozentsatz der Bildung eines Propylen-Nebenproduktes betrug bei dieser Alkylierungsreaktion 2,6%.

Die alkylierten Produkte enthielten 19,8% Cumol, 5,1% Diisopropylbenzol und 0,2% Triisopropylbenzol, was auf eine Cumol-Selektivität von 83,4% hinweist.

Beispiel 5

Die am Beispiel 4 beschriebene Verfahrensweise wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß der Katalysator durch Zeolith des Typs H-Mordenit (TSZ-640; hergestellt von Toso K. K.) ersetzt wurde. Die Ergebnisse zeigten eine Alkylierungsausbeute auf der Basis des Isopropanols von 98,3%. Die alkylierten Produkte enthielten Cumol mit einer Selektivität von 78,9%.

Vergleichsbeispiel 3

Die im Beispiel 5 beschriebene Verfahrensweise wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß die Reaktionslösung nicht zurückgeführt wurde. Die Ergebnisse zeigten eine Alkylierungsausbeute von 87,6% und eine Cumol-Selektivität von 73,7%.

Beispiel 6

Die im Beispiel 4 beschriebene Verfahrensweise wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß die Reaktionscharge durch ein Gemisch aus Benzol und Isopropanol in einem Molverhältnis von 3/1 ersetzt wurde. Die Ergebnisse zeigten eine Alkylierungsausbeute von 96,0% und eine Cumol-Selektivität von 80,8%.

Vergleichsbeispiel 4

Die im Beispiel 6 beschriebene Verfahrensweise wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß die Reaktionslösung nicht zurückgeführt wurde. Die Ergebnisse zeigten eine Alkylierungsausbeute von 85,4% und eine Cumol-Selektivität von 54,1%. Als Nebenprodukt entstand Propylen in einer Menge von 14,6% auf der Basis des zugeführten Isopropanols.

Beispiel 7-8

Die im Beispiel 4 beschriebene Verfahrensweise wurde unter Veränderung der Fließgeschwindigkeit der rückfließenden Teilmenge des Reaktionsgemisches wiederholt. Die Ergebnisse sind zusammen mit den Ergebnissen des Beispiels 4 und des Vergleichsbeispiels 2 in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Beispiel	Rückflußgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches (ml/h)	Alkylierungsausbeute (Mol-%)	Cumol-Selektivität (Mol-%)	A/B
Vgl.-bsp. 2	—	97,0	83,4	—
Bsp. 7	360	97,4	84,7	7,2
Bsp. 4	700	98,4	89,5	14
Bsp. 8	1 270	98,9	91,1	25,4

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß sich die Cumol-Selektivität erhöht, wenn der Anteil der rückfließenden Teilmenge des Reaktionsgemisches zunimmt.

Beispiel 9

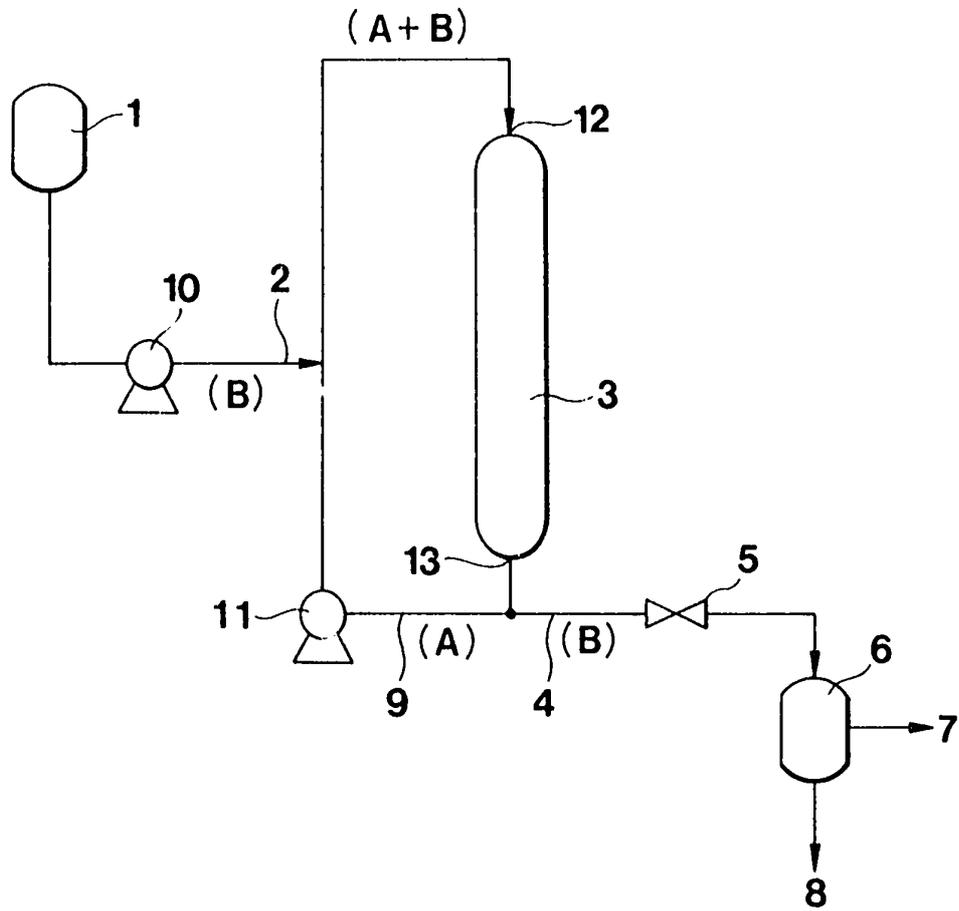
Eine vertikale Reaktorsäule aus rostfreiem Stahl mit einem Innendurchmesser von 25,4 mm und einer Länge von 500 mm wurde in einem mittleren Bereich mit 25 ml Zeolith des US-Y-Typs TSZ-351PAH1 (hergestellt von Toso K.K., Nadelform mit einem Durchmesser von 1,5 mm) beladen. Der Reaktor wurde mit Benzol gefüllt. Die Rückföhrpumpe wurde betätigt, um die Reaktionslösung mit einer Fließgeschwindigkeit von 1 250 ml/h zurückzuführen. Während das Innere des Reaktors auf eine Temperatur von 230°C und einen Druck von 25 kg/cm² eingestellt wurde, wurde eine Reaktantencharge in Form einer Mischung aus Benzol und Isopropanol in einem molaren Verhältnis von 5/1 dem Reaktor mit einer Fließgeschwindigkeit von 25 ml/h zugeführt. Ein Anteil der Reaktionsmischung wurde mit einer Fließgeschwindigkeit, die der zugeführten Benzol-/Isopropanol-Mischung entsprach, durch die abführende Rohrleitung, die von der Rückföhrrohrleitung in der Nähe des Bodens des Reaktors abzweigte, entladen.

Die Reaktion wurde 8 Stunden lang fortgesetzt, während die Benzol/Isopropanol- und Propylen-Mischung kontinuierlich zugeführt wurde. Die Reaktionsmischung wurde in einer Menge von 21,2 g während der letzten halben Stunde herausgenommen. Da diese Reaktionsmischung eine Mischung aus öligen und wäßrigen Phasen darstellte, wurde die ölige Phase von der wäßrigen Phase abgetrennt. Die ölige Phase wurde durch Kapillargaschromatographie analysiert, woraus sich eine Umwandlung von Isopropanol von 99,9%, eine Ausbeute der Alkylierung, bezogen auf Isopropanol, von 99,0% und eine Cumol-Selektivität von 91,5% ergaben.

Das Verhältnis des ersten Anteils zu dem zweiten Anteil bei diesem Beispiel lag bei 50.

301 735

FIG. 1



31-277-4