

Marsburg

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z. 14 968.

Posteingang Sü Abl.

-7. OKTOBER 1944

Ludwigshafen/Rh., den 2. Oktober 1944

We/Wg.

Gen. H. Kowald
in Marsburg *Kypive 10/10*

Verfahren zur Herstellung von Methylcyclopentan
und seinen Homologen.

Es ist bekannt, Benzol oder Cyclohexan in Gegenwart von Molybdänsulfid bei Temperaturen von 400° und darüber unter erhöhtem Druck im Autoklaven mit Wasserstoff zu behandeln. Hierbei findet sich in den Reaktionserzeugnissen neben Hexan und grösseren Mengen Cyclohexan Methylcyclopentan in einer Menge bis zu etwa 57 %. Die ebenfalls bekannte, unter den gleichen Bedingungen ausgeführte destruktiv hydrierende Behandlung von Toluol oder Methylcyclohexan führt zu Reaktionsgemischen, in denen neben anderen Stoffen Pentamethylene (Gemische aus 1,2- und 1,3-Dimethylcyclopentan sowie Äthylcyclopentan) in Mengen unter 50 % enthalten sind.

Es wurde nun gefunden, dass man Methylcyclopentan und seine Homologen mit wesentlich besserer Ausbeute erhält, wenn man Cyclohexan oder Benzol oder deren Homologen bei Temperaturen von mindestens 350°, aber unterhalb 400°, unter Drucken von mindestens 50 at in Dampfform zusammen mit Wasserstoff über Wolframsulfid-Katalysatoren leitet. Dabei kann man die Ausgangsstoffe entweder einzeln oder in Mischung miteinander anwenden.

Es findet hierbei eine Isomerisierung unter Ringverengung statt, die im Falle des Cyclohexans im Sinne des Reaktionsschemas:



verläuft. Entsprechend bildet sich aus Methylcyclohexan Dimethylcyclopentan. Bei der Verarbeitung von Benzol und seinen Homologen geht der Isomerisierung eine Hydrierung des Kerns voraus.

Die geeignetsten Temperaturen für das Verfahren liegen zwischen etwa 350 und 390°. Bei Temperaturen von etwa 400° an tritt in steigendem Umfang eine Aufspaltung des Pentamethylenrings ein, während die Reaktionsgeschwindigkeit unterhalb etwa 350° auf ein für technische Verhältnisse unbrauchbares Mass zurückgeht. Die Anwendung von Drucken von mindestens 50 at ist bei dem vorliegenden Verfahren erforderlich. Zweckmässig arbeitet man bei Drucken oberhalb etwa 100 at, z.B. bei 200, 300, 800 at oder noch mehr. Als Katalysator kommen die Sulfide des Wolframs allein oder auch zusammen mit anderen sulfidischen, hydrierend wirkenden Katalysatoren in Betracht. Sie können für sich oder auf den bekannten grossoberflächigen Trägerstoffen, wie Bleicherden aller Art, Bimsstein oder Tonerde, angewandt werden.

Man kann bei dem Verfahren mit Wasserstoff allein oder mit Mischungen von Wasserstoff und inerten Gasen, insbesondere Stickstoff, arbeiten. Zweckmässig beträgt der Teildruck des Wasserstoffes in derartigen Mischungen wenigstens 50 %. Bei Verarbeitung von Benzol oder seinen Homologen arbeitet man am besten mit Wasserstoff allein, den man zwecks Abführung der Hydrierungswärme in grossem Überschuss anwendet.

Bei Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens erhält man Ausbeuten an Methylcyclopentan und dessen Homologen von 90 % und mehr. Demgegenüber erhält man bei Verwendung von Molybdänsulfid allein oder in entsprechenden Mischungen mit anderen Metallsulfiden merklich schlechtere Ergebnisse.

Beispiel 1.

Durch ein eisernes Hochdruckrohr, das mit Wolframsulfid in Form von zu Zylindern gepressten Pillen beschickt ist, wird bei 375° unter einem Druck von 200 at fortlaufend ein Gemisch aus Cyclohexandampf und Wasserstoff geleitet, das durch Verdampfung von 31 kg Cyclohexan mit 20 m³ Wasserstoff erhalten wurde. Der Durchsatz wird so geregelt, dass stündlich die Hälfte des Katalysatorvolumens an flüssigem Cyclohexan durch den Umsetzungsraum geht. Die Dämpfe der Umsetzungsmischung werden in einem Kühler kondensiert, und das Kondensat wird auf Atmosphärendruck entspannt. Es besteht aus 80 % Methylcyclopentan, 15 % nicht umgesetztem Cyclohexan und 5 % niedriger siedenden aliphatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere n-Hexan und

den beiden isomeren Methylpentanen. Das nicht umgesetzte Cyclohexan wird in das Verfahren zurückgeführt, wodurch die Ausbeute auf 92 % kommt.

Verwendet man unter sonst gleichen Bedingungen Molybdänsulfid statt Wolframsulfid als Katalysator, so beträgt die Ausbeute nur 30 %.

Beispiel 2.

Über den in Beispiel 1 beschriebenen Katalysator wird bei 375° und 300 at Druck fortlaufend ein Benzoldampf-Wasserstoff-Gemisch geleitet, das durch Mischen von 35 kg verdampftem Benzol mit 2000 m³ Wasserstoff hergestellt wird. Der Durchsatz an Benzol, flüssig gemessen, beträgt je Stunde die Hälfte des Katalysatorraumes. Nach dem Kondensieren der Dämpfe des Umsetzungsgemisches wird das Kondensat entspannt. Es besteht aus 76 % Methylcyclopentan, 20 % Cyclohexan und 4 % eines Gemisches aus n-Hexan und den beiden Methylpentanen. Das nicht weiter umgesetzte Cyclohexan wird wieder in das Verfahren eingesetzt, wodurch eine Ausbeute von 91 % erreicht wird.

In ähnlicher Weise kann man durch Verwendung von Toluol oder Xylol zu den entsprechenden Dimethyl- bzw. Trimethylcyclopentanen gelangen.

In manchen Fällen kann es zweckmässig sein, auf geringere Umsätze als vorstehend angegeben herabzugehen, insbesondere durch Anwendung höherer Strömungsgeschwindigkeiten, um dadurch einerseits höhere Leistungen zu erzielen, andererseits eine Schonung von empfindlicheren Ausgangsstoffen zu bewirken, z.B. von Verbindungen mit längeren Seitenketten als der Methylgruppe.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Methylcyclopentan und seinen Homologen, dadurch gekennzeichnet, dass man Cyclohexan oder Benzol oder deren Homologe bei Temperaturen von mindestens 350°, aber unterhalb 400°, unter Drucken von mindestens 50 at in Dampfform zusammen mit Wasserstoff über Wolframsulfid-Katalysatoren leitet.