

330000986

Merseburg

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Posteingang 511 Unser Zeichen: O.Z. 15000 .

19. JANUAR 1945 Ludwigshafen/Rh., den 31. Okt. 1944. H/K.

*Ar. Dr. Harold } Kopie 2/11  
" Brude }*

## Verfahren zur Herstellung von einwertigen Phenolen.

Mehrwertige Phenole sind neuerdings durch Extraktion von phenolhaltigen Schwelwässern und ähnlichen Abwässern zugänglich geworden; ihre Umwandlung in Phenol selbst oder in Kresole hat praktisches Interesse. Bei ihrer Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren stören aber Beimischungen asphaltiger oder harziger Natur sehr, die sich in technischen Ausgangsstoffen finden und auch aus den reinen mehrwertigen Phenolen bei längerem Erhitzen entstehen können. Die Katalysatoren werden durch sie bald durch Ablagerungen unbrauchbar gemacht.

Es wurde nun gefunden, dass sich mehrwertige Phenole und besonders technische Rohstoffe, die reich an mehrwertigen Phenolen sind, störungsfrei mit Wasserstoff katalytisch umsetzen lassen, wenn man den Wasserstoff nur mit den verdampfbaren Anteilen der Phenolkörper belädt und dafür sorgt, dass die nichtverdampfbaren Begleitkörper nicht zum Katalysator gelangen. Zu diesem Zwecke führt man den Wasserstoff vorteilhaft durch den auf beispielsweise 200 bis 300 erhitzten Ausgangsstoff, so dass er Dämpfe der destillierbaren Anteile aufnimmt. Das Gemisch von Wasserstoff und den Dämpfen wird dann weiter erhitzt und über den Katalysator geleitet.

Zu diesem Zweck lässt man den flüssigen oder durch Erwärmen verflüssigten Ausgangsstoff heiss über Füllkörper oder durch durchlochte Bleche laufen, während ihm Wasserstoff entgegengeführt wird. Der nicht verdampfte Rückstand sammelt sich unten und wird von Zeit zu Zeit oder dauernd abgezogen. Man kann auch den Ausgangsstoff in einen erhitzten Wasserstoffstrom einführen und dort das Verdampfbare verdampfen lassen, wobei man dafür sorgt, dass der Rückstand gesondert abgeführt wird, also nicht in das Reaktionsgefäß einfließt.

Die Umsetzung erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen zwischen etwa 300 und 470° und unter einem Druck zwischen 10 und 200, eventuell auch noch mehr Atmosphären.

Als Katalysatoren kommen vorzugsweise Verbindungen der Metalle der 2., 3., 5., 6. und 8. Gruppe des periodischen Systems, z.B. die Sulfide von Wolfram, Molybdän, Eisen oder Nickel oder Gemische dieser Verbindungen für sich oder auf Trägern in Betracht. Besonders geeignet sind Oxyde des Zinks, Chroms und Aluminiums oder ihre Gemische.

Sehr vorteilhaft ist es, nur einen Teil der höheren Phenole, vorzugsweise 70 bis 85 %, unter den erwähnten Bedingungen umzusetzen, weil in diesem Fall die Bildung von Kohlenwasserstoffen weitgehend vermieden wird. Dieser Teilumsatz wird dadurch erreicht, dass man Druck, Temperatur und Belastung des Katalysators (Gewichtsteile mehrwertiger Phenole je Raumteil Katalysator und Stunde) so einstellt, dass das Erzeugnis noch mehrwertige Phenole enthält. Die nicht umgesetzten Anteile der Ausgangsstoffe kann man nach Abtrennung von den Reaktionsprodukten in das Verfahren zurückführen. Die Aufheizung und Abkühlung des Wasserstoffs und der Wasserstoff-Dampf-Gemische kann in einer oder mehreren Wärmeaustauschstufen vorgenommen werden.

---

Nach dem Verfahren gelingt es, einwertige Phenole aus zwei- und mehrwertigen Phenolen mit hoher Ausbeute herzustellen, ohne dass nennenswerte Mengen von Kohlenwasserstoffen gebildet werden.

Das Verfahren wird zweckmässig in der durch die beigelegte Zeichnung veranschaulichten Weise ausgeführt. Sie zeigt ein senkrecht angeordnetes Reaktionsgefäss 1, dessen unterster Teil 2 als Verdampfer dient und zu diesem Zweck Einbauten, wie gelochte Bleche o.dgl., enthält. Der mittlere, leere Teil dient als Vorheizraum 3, während das obere Ende den Katalysatorraum 4 bildet. Bei 5 wird der Ausgangsstoff zugeführt, der über die erwähnten Einbauten nach unten läuft und von dem über die Pumpe 6 und die Leitung 7 entgegenkommenden komprimierten Wasserstoff teilweise nach oben mitgenommen wird. Es ist nun wesentlich für das Gelingen des Verfahrens, die Vorgänge in diesem Teil der Apparatur so zu leiten, insbesondere durch zweckmässige Einstellung der Temperatur, dass möglichst nur die zwei- und mehrwertigen Phenole

von dem Wasserstoff nach oben mitgeführt werden, dass dagegen die höhersiedenden Verunreinigungen nach unten ablaufen, wo sie durch 8 zeitweise oder dauernd abgezogen werden. Durch eine derartig ausgeführte Entschlammung gelingt es, auf den Katalysator nur reine Stoffe zu bringen und ihn somit sehr lange Zeit wirksam zu erhalten. Die im Katalysatorraum 4 erzeugten einwertigen Phenole gehen durch die Leitung 9 in den Kühler 10, aus dem sie durch 11 abgezogen werden können, während der Wasserstoff durch die Leitung 12 im Kreislauf geführt wird. Bei 13 kann frischer Wasserstoff zugesetzt werden.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile:

Beispiel 1.

120 Teile eines an Phenolen verschiedener Art reichen Gemisches, das durch Extraktion von Schwelwässern aus böhmischer Braunkohle mit Hilfe von Carbonsäureestern erhalten wurde und 61 % mehrwertige Phenole enthält, werden bei 240° durch einen Rieselturm geführt, in dem schrägliegende durchlöcherte Bleche eingebaut sind. Im Gegenstrom dazu wird Wasserstoff unter einem Druck von 25 at in den Turm geleitet. Der Wasserstoffstrom wird so eingestellt, dass 100 Teile des Gemischs verdampfen, während 20 Teile unverdampft bleiben und am unteren Ende des Turmes abfließen. Das Wasserstoff-Dampf-Gemisch wird so über einen aus Zink- und Chromoxyd bestehenden, stückig angeordneten Katalysator geführt, dass 0,21 kg mehrwertige Phenole je Stunde über 1 Liter des Katalysators gehen. Bei einer Katalysator-Temperatur von 420° werden 60 Teile oder 82 % der eingebrachten mehrwertigen Phenole umgesetzt, und zwar 97 % davon zu einwertigen Phenolen und nur 3 % zu Kohlenwasserstoffen.

Beispiel 2.

95%iges Brenzkatechin wird im Wasserstoffstrom bei 250° verdampft. Das Gemisch wird bei 430° und unter einem Druck von 25 at über einen stückig angeordneten Katalysator, der aus einem Gemisch von Zinkoxyd und Chromoxyd besteht, geführt. Bei einem Durchsatz von 0,45 kg dampfförmigen Ausgangsstoffs je Liter Katalysator und Stunde werden 76 % des Brenzkatechins umgesetzt. Dabei gehen 74,5 % in Phenol und nur 1,5 % in Benzol über.

Patentansprüche.

1. Verfahren zur Herstellung von einwertigen Phenolen aus mehrwertigen Phenolen oder an solchen reichen Gemischen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Ausgangsstoffe, zweckmässig mit Hilfe des zur Hydrierung dienenden Wasserstoffs, verdampft und das Gemisch beider über die Katalysatoren leitet, wobei die nichtverdampften Anteile des Ausgangsstoffs zeitweilig oder fortlaufend aus dem unteren Teil des Verdampfers abgezogen werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Arbeitsbedingungen so einstellt, dass nur ein Teil der mehrwertigen Phenole zu einwertigen Phenolen umgesetzt wird.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Zeichnung.

330000930

