

3042-111 30/402

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft

J 68 283 ^{IV d} / 120
26. 11. 40

D.R.P. 1305/42. 111001407

Unser Zeichen: O.Z. 12453.

Ludwigshafen a. Rhein, den 25. November 1940 J/R

Erklärung d. Patenschonung
1. 11. 41.

Erklärung d. Patenschonung im Sinne des
§ 17 Abs. 1 PatG, bei Fortsetzung
3. 11. 41.
Erklärung d. Patenschonung im Sinne des
§ 17 Abs. 1 PatG, bei Fortsetzung

Verfahren zur Herstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Es ist bekannt, dass man aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Zinkchlorid, Phosphorpentoxyd, Schwefelsäure oder auch aktivierten Aluminiumhydroxysilikaten mit Alkoholen alkylisieren kann. Mit keinem dieser Katalysatoren gelingt jedoch die Herstellung von Toluol aus Benzol und Methanol in wirtschaftlicher Weise.

Führt man die Umsetzung von Benzol mit Methanol in Gegenwart von sauren Phosphaten, insbesondere der Schwermetalle, auf Trägern, wie Koks, als Katalysatoren durch, so erhält man zwar höhere Ausbeuten an Toluol. Diese Katalysatoren haben aber unbefriedigende mechanische Eigenschaften und auch eine nur geringe Lebensdauer. Ausserdem entsteht eine Reihe unerwünschter Nebenprodukte. Die Umsetzung mit Dimethyläther anstelle von Methanol ist mit diesen Katalysatoren nicht möglich.

Es wurde nun gefunden, dass die Herstellung von Toluol aus Benzol und Methanol sehr vorteilhaft durchgeführt werden kann wenn man in Gegenwart von Katalysatoren arbeitet, die neben Phosphorsäure als Zusatz Zinkoxyd in einer solchen Menge enthalten, dass die Phosphorsäure im Überschuss (von zweckmässig 10 bis über die zur Bildung von sekundärem Zinkphosphat notwendige

vorhanden ist, und die auf einen etwa 4% nicht unterschreitenden Wassergehalt, vorzugsweise auf einen Wassergehalt von 4,5 bis 12% und am besten von 5 bis 8%, getrocknet worden sind. Mit diesen Katalysatoren gelingt auch die Umsetzung von Benzol mit Dimethyläther zu Toluol. Man kann mit ihnen auch die Alkylierung von Benzol mit anderen Alkoholen als Methanol und mit anderen Äthern als Dimethyläther und auch mit Estern oder anderen Olefine abgebenden Verbindungen ebenso wie mit Olefinen selbst durchführen, und auch andere aromatische Kohlenwasserstoffe mit den genannten Verbindungen alkylieren.

Die genannten Katalysatoren sind sehr wirksam und führen zu viel geringerer Bildung unerwünschter Nebenprodukte als die bisher verwendeten Katalysatoren. Sie haben daneben eine hohe mechanische Festigkeit und zeigen bei geeigneter Behandlung gegenüber den bekannten Katalysatoren eine um ein Vielfaches erhöhte Lebensdauer.

Die Katalysatoren können neben dem Zinkoxyd noch Zusätze anderer Oxyde, z.B. Manganoxyd, Cadmiumoxyd, Eisenoxyd, Magnesiumoxyd oder Aluminiumoxyd, enthalten. Man kann ihnen auch Kohlepulver zumischen. Diese Zusätze werden gewöhnlich in einer 10% nicht übersteigenden Menge angewandt. Die Phosphorsäure wird mit dem Zinkoxyd vorteilhaft in einem Mischer zusammengebracht, wobei das Zinkoxyd trocken oder mit Wasserangepastet der Umsetzung unterworfen wird. Die Wassermenge beträgt zweckmässig etwa 10% des Zinkoxydgewichts und soll nicht grösser als dieses sein. Zu dem trockenen oder mit Wasserangepasteten Zinkoxyd lässt man bei laufendem Rührer zuerst schnell Phosphorsäure zufließen. Die Umsetzung geht

wegen der dabei entwickelten Wärme unter heftiger Dampfbildung vor sich. Ist ungefähr ein Drittel der benötigten Phosphorsäure zugeflossen, so verlangsamt man die Zulaufgeschwindigkeit, da man sonst ein inhomogenes Produkt erhält. Nach Zulauf des zweiten Drittels der Phosphorsäure ist im Mischer eine homogene, sahnartige Flüssigkeit vorhanden, zu der man dann bei zweckmässig beschleunigtem Rührer den Rest der Säure wieder rasch zufließen lässt. Zuletzt homogenisiert man das Gemisch noch 3 Minuten, lässt dann die sahnartige Flüssigkeit noch heiss auf Bleche ab und bringt sie unverzüglich in einen auf mindestens 120°, zweckmässig auf 130 bis 150°, geheizten Trockenschrank. Ein Abkühlen ist zu vermeiden, da sonst die Festigkeit leidet. Die Bleche bestehen zweckmässig aus Aluminium oder aus mit Phenol-Formaldehyd-Harz überzogenem Eisen.

Um den oben angegebenen Wassergehalt herzustellen, trocknet man die Katalysatoren zweckmässig bei mässig erhöhten Temperaturen bis zu etwa 180°, vorzugsweise nicht über 150°. Die Trocknung kann in Gegenwart zusätzlicher reduzierender Metalle geschehen, wie im Patent ... (Anmeldung I 68 066 IVb/12 g) beschrieben.

Die Trockendauer ist in erster Linie von der angewandten Temperatur, dann aber auch von der Art des Trockenschrankes und von der Schichtdicke des Gutes abhängig; sie beträgt bei 150° durchschnittlich 12 Stunden. Danach kann das saure Zinkphosphat leicht von den Blechen entfernt werden; es ist nach Brechen auf die gewünschte Korngrösse gebrauchsfertig. Beim Brechen entsteht weniger Verlust durch Abrieb, wenn man zum Trocknen geriffelte Bleche verwendet. Der Abfall kann bei einem neuen Ansatz wieder mitverarbeitet werden. Zweckmässig setzt man den Abfall im zweiten Drittel

des Ansatzes zu; man kann ihn aber auch der zufließenden Säure oder dem trocknen Zinkoxyd zusetzen.

Die Alkylierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Gegenwart der genannten Katalysatoren wird zweckmässig in eisernen, druckbeständigen Öfen bei Temperaturen zwischen 280 und 370°, zweckmässig zwischen 310 und 340°, und unter Drucken von 25 bis 500 at oder auch höher, vorteilhaft bei 30 bis 100 at durchgeführt. Die Durchsatzgeschwindigkeit beträgt im allgemeinen stündlich 0,1 bis 0,5 Liter und vorzugsweise 0,25 bis 0,3 Liter Ausgangsgemisch je Liter Katalysator. Zur Herstellung von Toluol geht man zweckmässig von einem Gemisch aus überschüssigem Benzol und Methanol (Molverhältnis vorteilhaft 4:1) oder Dimethyläther (Molverhältnis vorteilhaft 8:1) aus. Man kann auch Gemisch von Methanol und Dimethyläther als Alkylierungsmittel verwenden.

Nach einer Behandlung von etwa 4 bis 5 Wochen lässt die ~~Wirksamkeit des Katalysators allmählich nach, wenn man in der üb-~~ lichen Weise arbeitet. Man kann den Katalysator dann durch Behandlung mit Wasserdampf bei erhöhter Temperatur wiederbeleben. Es wurde gefunden, dass man die Lebensdauer des Katalysators beträchtlich verlängern kann, wenn man die Strömungsrichtung der umzusetzenden Stoffe öfters, z.B. jeden Tag, wechselt. Der Katalysator zeigt dann auch nach 7 Wochen noch keine Verminderung seiner Wirksamkeit.

Das gebildete Produkt wird durch Destillation aufgearbeitet. Während bei den bisher bekannten Verfahren die Umsetzung von Benzol mit Methanol und bezw. oder Dimethyläther zu einer Ausbeute von nur etwa 10% Toluol neben 2% hochsiedenden aromatischen Kohlen-

wasserstoffen führte, erhält man nach dem vorliegenden Verfahren 15 bis 17% Toluol neben Spuren von Nebenprodukten.

Beispiel 1.

Man mischt 2,2 kg Zinkoxyd mit 400 g Abrieb aus einem früheren Ansatz in einem Mischer und lässt dann bei laufendem Rührer aus einer Tropfvorrichtung 2,2 Liter 85%ige Phosphorsäure zufließen. Das erste Drittel der Säure lässt man rasch, das zweite Drittel langsam und das letzte wieder schnell zufließen. Das Ganze wird noch 2 Minuten gemischt, dann lässt man das Gemisch auf Bleche ab und trocknet es 18 Stunden bei 130°, wonach der Wassergehalt 7% beträgt.

Die aus der getrockneten Masse hergestellten festen Stücke werden in einen eisernen Druckofen gebracht, durch den bei 35 at und 330° ein Dampfgemisch, das 4 Mol Benzol auf 1 Mol Methanol enthält, mit einer stündlichen Durchsatzgeschwindigkeit von 0,25 Liter je Liter Katalysator von unten nach oben geleitet wird. Das durch Kühlen der aus dem Ofen austretenden Dämpfe gewonnene Kondensat besteht aus 5% Wasser, 75% Benzol, 15% Toluol, 4% Xylol, 0,4% höhermethylierten Aromaten, 0,5% Methanol und 0,1% Dimethyläther. Nach etwa 4 Wochen beginnt die Wirksamkeit des Katalysators langsam geringer zu werden.

Beispiel 2.

2 kg Zinkoxyd werden mit 200 g Manganoxyd und 0,8 kg Wasser innig verknetet; zu der Paste lässt man 2,2 Liter 85%ige Phosphorsäure zufließen. Die erhaltene sahnartige Flüssigkeit wird dann auf Aluminiumbleche in einer Dicke von 3 cm gebracht und 12 Stunden lang bei 160° getrocknet. Die aus der getrockneten Masse

hergestellten Stücke werden in einen eisernen Druckofen gebracht, durch den unter den im vorhergehenden Beispiel angegebenen Bedingungen ein Dampfgemisch aus 8 Mol Benzol und 1 Mol Dimethyläther von oben nach unten geleitet wird. Das aus den Endprodukten erhaltene Kondensat besteht aus 2% Wasser, 78% Benzol, 15% Toluol, 3,6% Xylol, und 0,4% höhermethylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen/1% Dimethyläther. Nach etwa 4 Wochen beginnt die Wirksamkeit des Katalysators langsam geringer zu werden.

Beispiel 3.

2,2 kg Zinkoxyd werden mit 1,2 Liter Wasser in einem mit einem Rührer versehenen Mischer 10 Minuten vermischt. Hierauf lässt man unter fortgesetztem Rühren in einem $\frac{1}{2}$ cm dicken Strahl 0,8 Liter 70%ige Phosphorsäure zulaufen, drosselt dann den Zulauf auf etwa die halbe Zulaufgeschwindigkeit und lässt noch rund 1,1 Liter zufließen. Danach lässt man bei wieder vollem Strahl etwa 0,8 Liter zufließen, wobei der Rührer beschleunigt wird. Man rührt dann das Ganze zur Homogenisierung noch weitere 3 Minuten und lässt anschliessend die erhaltene sahnartige Flüssigkeit durch eine im Boden des Mixers befindliche Ablassöffnung bei laufendem Rührer auf ein Blech von 1 mm zu einer Schicht von 3 cm Dicke auslaufen. Die Masse wird 14 Stunden bei 140° getrocknet, wonach der Wassergehalt 6% beträgt. Die aus der getrockneten Masse hergestellten Stücke werden in einen eisernen Druckofen gefüllt, durch den unter den im Beispiel 1 angegebenen Bedingungen ein Dampfgemisch aus 4 Mol Benzol und 1 Mol Methanol geleitet wird, wobei man aber alle 24 Stunden die Strömungsrichtung umkehrt. Das aus den Endprodukten erhaltene Kondensat besteht aus 5% Wasser, 74,5% Benzol, 15,5% Toluol,

4% Xylol, 0,4% höhermethylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, 0,5% Methanol und 0,1% Dimethyläther. Selbst nach 7 Wochen ist die Wirksamkeit des Katalysators noch nicht geringer.

Patentansprüche.

- 1.) Verfahren zur katalytischen Alkylierung von Benzol mit Methanol und bzw. oder Dimethyläther bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysatoren Gemische aus Phosphorsäure und Zinkoxyd verwendet, in denen die Phosphorsäure im Überschuss über die zur Bildung von sekundärem Zinkphosphat notwendige Menge vorhanden ist und die auf einen etwa 4% nicht unterschreitenden Wassergehalt getrocknet wurden.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator die Phosphorsäure in einem Überschuss von 10 bis 30% über die zur Bildung von sekundärem Zinkphosphat notwendige Menge enthält und auf einen Wassergehalt von 5 bis 8% getrocknet wurde.
- ~~3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man anstelle von Methanol und bzw. oder Dimethyläther Olefine oder Olefine abgebende Verbindungen als Alkylierungsmittel verwendet.~~
- ~~4.) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man anstelle von Benzol einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff als Ausgangsstoff verwendet.~~
- 3.) Verfahren nach Ansprüchen 1 ^{und 2} bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man nach kurzen zeitlichen Abständen die Strömungsrichtung der umzusetzenden Stoffe wechselt.