



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 648 280 A5

⑤ Int. Cl.4: C 07 C 43/205
C 07 C 41/09
C 07 C 41/14

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

<p>⑳ Gesuchsnummer: 5872/81</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 10.09.1981</p> <p>③① Priorität(en): 10.01.1981 DE 3100517 13.01.1981 DE 3100734 05.02.1981 DE 3103839</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.03.1985</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15.03.1985</p>	<p>⑦③ Inhaber: Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff Aktiengesellschaft, Wesseling (DE)</p> <p>⑦② Erfinder: Fremery, Max, Dr., Wesseling (DE) Korff, Joachim, Dr., Bornheim-Sechtem (DE) Keim, Karl-Heinz, Heimerzheim (DE)</p> <p>⑦④ Vertreter: E. Blum & Co., Zürich</p>
--	--

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von o-methylierten Phenolen.**

⑤⑦ Phenole mit mindestens einer freien o-Position werden in Gegenwart eines Katalysators, der in bestimmten Mengenverhältnissen Eisenoxid, Chromoxid, ein oder mehrere Oxide der Elemente Titan, Zirkonium, Silicium, Germanium, Zinn, Blei, und ein oder mehrere Oxide der Alkali- oder Erdalkalimetalle, des Lanthans und des Mangans enthält, mit Methanol und/oder Dimethylether zu den entsprechenden o-methylierten Phenolen umgesetzt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von o-methylierten Phenolen durch katalytische Umsetzung von Phenolen mit mindestens einer freien o-Position mit Methanol und/oder Dimethylether, dadurch gekennzeichnet, dass man Phenol und/oder Mono- und/oder Dialkylphenole mit mindestens einer freien o-Position mit Methanol und/oder Dimethylether in einem molaren Verhältnis von 1:0,1-10 bei 270-390°C der Gasphase mit einer Verweilzeit von 0,05-10 sec. in Gegenwart eines Katalysators, der aus Oxiden des Eisens, des Chroms, des Siliciums und aus wenigstens einem Oxid eines Erdalkalis, des Lanthans und Mangans besteht, oder in Gegenwart eines Katalysators, der aus Oxiden des Eisens, des Chroms, einem oder mehreren Oxiden des Germaniums, Titans, Zirkoniums, Zinns und Bleis, und aus wenigstens einem Oxid eines Alkalimetalls und/oder Erdalkalimetalls des Lanthans und des Mangans besteht, umsetzt, wobei die molaren Verhältnisse der Komponenten bei 100:0,1-10:0,1-10:0,01-10 liegen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man o-Kresol mit Methanol und/oder Dimethylether im molaren Verhältnis 1:0,5-5 einsetzt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man m-Kresol oder m-/p-Kresol-Gemische einsetzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch von o-Kresol und Phenol einsetzt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass man bei 300-380°C arbeitet.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass man bei einer Verweilzeit von 1-3,5 sec. arbeitet.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1-6, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator Calciumoxid, Bariumoxid oder Strontiumoxid enthält.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umsetzung von Phenol, Mono- und Dialkylphenolen mit mindestens einer freien o-Position mit Methanol und/oder Dimethylether in der Gasphase zu o-substituierten Phenolen in Gegenwart eines Katalysators aus Oxiden des Eisens, Chroms, Siliciums und wenigstens eines Oxids eines Erdalkalimetalls, des Lanthans und des Mangans oder eines Katalysators aus Oxiden des Eisens, des Chroms, eines Metalls aus der Gruppe Germanium, Titan, Zirkonium, Zinn, Blei, und aus wenigstens einem Oxid eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls, des Lanthans und des Mangans.

Die Herstellung von o-substituierten Phenolen, z.B. von 2,6-Dimethylphenol oder von 2,3,6-Trimethylphenol, ist von grossem technischen Interesse, da ersteres Phenolderivat für zahlreiche Anwendungen, insbesondere die Herstellung von Polyphenylenoxid, benötigt wird und letzteres z.B. eine Vorstufe für die Herstellung von Vitamin E darstellt. Obgleich aus der Patentliteratur Syntheseverfahren bekannt sind, fehlt bisher ein Verfahren, nach dem allgemein mit für den technischen Betrieb ausreichend langen Fahrperioden aus Phenolen mit freien o-Positionen o-Substitutionsprodukte in hoher Selektivität gewonnen werden können.

Nach DE-OS 21 27 083 kann man zwar Phenol mit ca. 99%iger Selektivität zu 2,6-Dimethylphenol umsetzen. Geht man jedoch von o-Kresol aus, so erreicht man nur eine Selektivität von 95%.

In DE-OS 19 48 607 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem o-Kresol in ca. 84%iger Selektivität in 2,6-Dimethylphenol umgewandelt wird. Umgekehrt erhält man nach

DE-OS 24 28 056 mit o-Kresol als Einsatzprodukt eine Selektivität von 98%, mit Phenol jedoch nur eine solche von 96,5%, die im Laufe von 150 Std. auf 92% abfällt. Nach DE-OS 25 47 309 entsteht durch Methylieren von p-Kresol das 2,4,6-Trimethylphenol in 95%iger Ausbeute, aus m-Kresol das 2,3,6-Trimethylphenol in 94%iger Ausbeute, während nach DE-OS 23 29 812 aus m-Kresol das 2,3,6-Trimethylphenol in 82%iger Ausbeute gebildet wird.

Nach der vorliegenden Erfindung wurde nun gefunden, dass man Phenole mit mindestens einer freien o-Position durch katalytische Umsetzung mit Methanol und/oder Dimethylether in den o-Positionen methylieren kann, indem man Phenol und/oder Mono- und/oder Dialkylphenole mit mindestens einer freien o-Position mit Methanol und/oder Dimethylether in einem molaren Verhältnis von 1:0,1-10 bei 270-390°C in der Gasphase mit einer Verweilzeit von 0,05-10 sec. in Gegenwart eines Katalysators, der aus Oxiden des Eisens, des Chroms, des Siliciums und aus wenigstens einem Oxid eines Erdalkalimetalls, des Lanthans und des Mangans besteht, oder in Gegenwart eines Katalysators, der aus Oxiden des Eisens, des Chroms, einem oder mehreren Oxiden des Germaniums, Titans, Zirkoniums, Zinns und Bleis, und aus wenigstens einem Oxid eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls, des Lanthans und des Mangans besteht, umsetzt, wobei die molaren Verhältnisse der Komponenten bei 100:0,1-10:0,1-10:0,01-10 liegen.

Zur Methylierung von Phenol, Mono- oder Dialkylphenolen mit Methanol und/oder Dimethylether werden die Einsatzstoffe bzw. Gemische davon gewöhnlich in üblicher Weise verdampft und im angegebenen Verhältnis in einen Reaktor eingeführt, in dem der Katalysator z.B. als Festbett angeordnet ist. Die Umsetzung lässt sich nach dem erfindungsgemässen Verfahren mit Vorteil auch im Fliessbett durchführen. Zusätzlich kann Wasserdampf in einer solchen Menge mit den Einsatzprodukten eingefahren werden, dass das molare Verhältnis Phenol und/oder Alkyl- und/oder Dialkylphenol zu Wasserdampf etwa 1:1,5 beträgt. Der Reaktor wird im Bereich von 270-390°C, bevorzugt bei einer Temperatur von 300-380°C, betrieben. Die Umsetzung wird im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt, kann aber auch mit Vorteil unter erhöhtem Druck erfolgen. So hat es sich z.B. gezeigt, dass bei Einsatz von p-substituierten Phenolen auch bei Anwendung von Drücken bis ca. 30 bar gleich gute Ergebnisse erhalten werden.

Als Katalysator wird z.B. ein Gemisch aus Eisenoxid, Chromoxid, Siliciumoxid und Erdalkalioxid eingesetzt, in dem Eisenoxid im Überschuss vorhanden ist. Der Katalysator kann auch z.B. aus einem Gemisch aus Eisenoxid, Chromoxid, einem oder mehreren Oxiden des Germaniums, Titans, Zirkoniums, Zinns und Bleis und wenigstens einem Oxid der ersten oder zweiten Hauptgruppe des periodischen Systems bestehen. Bevorzugt werden die Oxide des Germaniums, Titans, Zirkons, Bariums, Calciums, Strontiums und Mangans.

Die Einsatzstoffe werden in einer solchen Menge eingesetzt, dass sich eine Verweilzeit von 0,01-10 sec., bevorzugt 1-3,5 sec. einstellt.

Aus dem Produktgemisch wird vorzugsweise nach Austritt aus dem Reaktor überschüssiger Methanol oder Dimethylether destillativ abgetrennt. Anschliessend wird meist an der Wasserphase abgetrennt. Nicht umgesetzte Einsatzstoffe werden in der Regel abdestilliert und in den Reaktor rückgeführt.

Die Selektivität, mit der Substitution in den freien o-Positionen stattfindet, liegt bei im allgemeinen 98-99%. Auch nach einer Laufzeit von 2000 Stunden ist noch keine wesentliche Abnahme der Selektivität des Katalysators feststellbar. Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens

liegt in dem Umstand, dass der Verbrauch an Methanol erheblich niedriger als bei den bekannten Verfahren liegt.

Zur näheren Beschreibung des Verfahrens dienen die folgenden Beispiele:

Beispiel 1

Ein Gemisch aus o-Kresol und Phenol wurde mit Methanol und Wasser im molaren Verhältnis 1 (o-Kresol und Phenol) zu 4 (Methanol) zu 2,6 (Wasser) dampfförmig in einen auf ca. 360°C beheizten Festbettreaktor eingeleitet, der einen aus Eisenoxid, Siliciumoxid, Chromoxid und Calciumoxid im Molverhältnis 100:2:1:0,2 bestehenden Katalysator enthielt. Die Einsatzprodukte wurden bei Normaldruck in einer solchen Menge eingeleitet, dass die Verweilzeit 3 sec. betrug.

Das Produkt, das den Reaktor verliess, wurde im Gegenstrom mit Einsatzprodukt gekühlt. Von dem anfallenden Kondensat wurde überschüssiges Methanol abdestilliert.

Von dem Sumpf wurde die wässrige Phase abgetrennt. Von der zu 99% aus 2,6-Xylenol bestehenden organischen Phase wurde die kleine Menge an o-Kresol und Phenol abdestilliert und in den Reaktor rückgeführt. Das im Sumpf verbleibende 2,6-Xylenol, das noch 0,5% 2,4,6-Trimethylphenol enthielt, wurde in einer weiteren Kolonne feindestilliert. Die Gesamtausbeute an 2,6-Xylenol, bezogen auf o-Kresol und Phenol lag bei 99%. Das über Kopf erhaltene 2,6-Xylenol hatte eine Reinheit von 99,9%. Nach 2000 Std. zeigte der Katalysator noch eine Selektivität von 98,2%.

Beispiel 2

Phenol, Dimethylether und Wasser wurden im Molverhältnis 1:2,5:2,5 dampfförmig, wie in Beispiel 1 beschrieben, zur Reaktion gebracht.

Nach Aufarbeitung wurde 2,6-Xylenol mit einer Selektivität von 99% erhalten.

Beispiel 3

Phenol, Methanol und Wasser wurden im molaren Verhältnis 1:0,5:2,5 dampfförmig, wie in Beispiel 1 beschrieben, zur Umsetzung gebracht, jedoch lag die Umsetzungstemperatur bei 340°C und die Verweilzeit bei 5 sec.

Es wurde, bezogen auf umgesetztes Phenol, o-Kresol mit einer Selektivität von 96% und 2,6-Xylenol mit einer Selektivität von 3,6% erhalten. Auch nach 2100 Stunden hatten sich Aktivität und Selektivität des Katalysators nur unwesentlich gesenkt.

Beispiel 4

Es wurden o-Kresol, Methanol und Wasser im Verhältnis 1:2,5:2,5, wie in Beispiel 1 angegeben, umgesetzt. Der Katalysator enthielt Eisenoxid, Titan, Chromoxid und Calciumoxid im molaren Verhältnis von 100:4,5:2:0,5. Nach Aufarbeitung wurde 2,6-Xylenol mit einer Selektivität von 99,1% erhalten.

Beispiel 5

Es wurden m-Kresol, Methanol und Wasser im molaren Verhältnis 1:5:2,5, wie im Beispiel 1 beschrieben, umgesetzt. Der Katalysator enthielt Eisenoxid, Siliciumoxid, Chromoxid und Bariumoxid im molaren Verhältnis von 100:2:1:0,2.

Nach Aufarbeitung wurde 2,3,6-Trimethylphenol mit einer Selektivität von 99,5% erhalten.

Beispiel 6

Es wurden p-Kresol, Methanol und Wasser im molaren Verhältnis 1:5:1 eingesetzt und bei einem Druck von 20 bar

in der Gasphase über dem in Beispiel 1 beschriebenen Katalysator umgesetzt.

Nach Aufarbeitung wurde 2,4,6-Trimethylphenol mit einer Selektivität von 99% erhalten.

5

Beispiel 7

p-Kresol wurde mit Methanol und Wasser im Verhältnis 1:0,5:0,5 entsprechend Beispiel 1 umgesetzt.

Es wurden 2,4-Xylenol mit einer Selektivität von 96% sowie 2,4,6-Trimethylphenol mit einer Selektivität von 3% erhalten.

Beispiel 8

Es wurden o-Kresol, Methanol und Wasser im Verhältnis 1:2,5:2,5, wie in Beispiel 1 angegeben, umgesetzt. Der Katalysator enthielt Eisenoxid, Germaniumoxid, Chromoxid und Bariumoxid im Verhältnis 100:2:10:1. Nach Aufarbeitung wurde 2,6-Xylenol mit einer Selektivität von 99,2% erhalten.

20

Beispiel 9

Es wurden o-Kresol, Methanol und Wasser im Verhältnis 1:2,5:2,5, wie in Beispiel 1 angegeben, umgesetzt. Der Katalysator enthielt Eisenoxid, Zinnoxid, Chromoxid und Calciumoxid im molaren Verhältnis von 100:2:1:1.

Nach Aufarbeitung wurde 2,6-Xylenol mit einer Selektivität von 98,8% erhalten. Auch nach 2000 Stunden hatten sich Aktivität und Selektivität des Katalysators nicht verändert.

30

Beispiel 10

Es wurden m-Kresol, Methanol und Wasser im molaren Verhältnis 1:5:2,5, wie in Beispiel 1 beschrieben, umgesetzt. Der Katalysator enthielt Eisenoxid, Germaniumoxid, Chromoxid und Bariumoxid im molaren Verhältnis 100:2:1:1.

Nach Aufarbeitung wurde 2,3,6-Trimethylphenol mit einer Selektivität von 99,2% erhalten.

35

Beispiel 11

Es wurden p-Kresol und Methanol im molaren Verhältnis 1:5, wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch bei 5 bar, umgesetzt. Der Katalysator enthielt Eisenoxid, Zirkoniumoxid, Chromoxid und Bariumoxid im molaren Verhältnis 100:2:1:1.

Nach Aufarbeitung wurde 2,4,6-Trimethylphenol mit einer Selektivität von 99,2% erhalten.

45

Beispiel 12

Es wurden Phenol, Methanol und Wasser im Verhältnis 1:0,5:2,5, wie in Beispiel 1 angegeben, jedoch bei 330°C, umgesetzt. Der Katalysator enthielt Eisenoxid, Germaniumoxid, Chromoxid und Calciumoxid.

Die Aufarbeitung ergab, dass sich Phenol mit einer 95%igen Selektivität zu o-Kresol und 4,5%iger Selektivität zu 2,6-Xylenol umgesetzt hatte. Die Nebenprodukte lagen unter 0,5%.

55

Beispiel 13

Ein Gemisch aus o-Kresol und Phenol wurde mit Methanol und Wasser im molaren Verhältnis von 1:4:2,6 dampfförmig, wie in Beispiel 1 beschrieben, umgesetzt. Die Gesamtausbeute an 2,6-Xylenol, bezogen auf o-Kresol und Phenol lag bei 99,1%. Das erhaltene 2,6-Xylenol hatte eine Reinheit von 99,9%.

Nach 2000 Std. zeigte der Katalysator noch eine Selektivität von 98,2%.

65

Beispiel 14

Es wurden o-Kresol, Methanol und Wasser im Verhältnis 1:2,5:2,5, wie in Beispiel 1 angegeben, umgesetzt. Der

Katalysator enthielt Eisenoxid, Zirkonoxid, Chromoxid und Lanthanoxid im molaren Verhältnis von 100:3:2:0,5.

Nach Aufarbeitung wurde 2,6-Xylenol mit einer Selektivität von 98,2% erhalten.

Beispiel 15

Es wurden o-Kresol, Methanol und Wasser im Verhältnis 1:2,5:2,5, wie in Beispiel 1 angegeben, umgesetzt. Der Katalysator enthielt Eisenoxid, Zinnoxid, Chromoxid und Manganoxid im molaren Verhältnis von 100:2:1:1.

Nach Aufarbeitung wurde 2,6-Xylenol mit einer Selektivität von 98,7% erhalten. Auch nach 2000 Stunden hatten sich Aktivität und Selektivität des Katalysators nicht verändert.

Beispiel 16

Es wurden m-Kresol, Methanol und Wasser im molaren Verhältnis 1:5:2,5, wie in Beispiel 1 beschrieben, umgesetzt. Der Katalysator enthielt Eisenoxid, Germaniumoxid, Chromoxid und Lanthanoxid im molaren Verhältnis 100:2:1:1.

Nach Aufarbeitung wurde 2,3,6-Trimethylphenol mit einer Selektivität von 99% erhalten.

Beispiel 17

5 Es wurden p-Kresol und Methanol im molaren Verhältnis 1:5, wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch bei 5 bar, umgesetzt. Der Katalysator enthielt Eisenoxid, Zirkoniumoxid, Chromoxid und Manganoxid im molaren Verhältnis 100:2:1:1.

10 Nach Aufarbeitung wurde 2,4,6-Trimethylphenol mit einer Selektivität von 99% erhalten.

Beispiel 18

15 Es wurden Phenol, Methanol und Wasser im Verhältnis 1:0,5:2,5, wie in Beispiel 1 angegeben, jedoch bei 330°C, umgesetzt. Der Katalysator enthielt Eisenoxid, Germaniumoxid, Chromoxid und Manganoxid.

20 Die Aufarbeitung ergab, dass sich Phenol mit einer 95%igen Selektivität zu o-Kresol und 4,5%iger Selektivität zu 2,6-Xylenol umgesetzt hatte. Die Nebenprodukte lagen unter 0,5%.