



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 07 302 T2 2004.11.18**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 175 386 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 07 302.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/09938**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 923 318.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/64849**

(86) PCT-Anmeldetag: **13.04.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **02.11.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **30.01.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **17.12.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **18.11.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C07C 45/53**

**C07C 49/08, C07C 37/08, C07C 39/04,
B01J 27/053**

(30) Unionspriorität:

296852 22.04.1999 US

(73) Patentinhaber:

Exxonmobil Oil Corp., Baytown, Tex., US

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**LEVIN, Doron, Annandale, US; SANTIESREBAN,
G., Jose, Baton Rouge, US; VARTULI, C., James,
Schenksville, US**

(54) Bezeichnung: **PHENOLHERSTELLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

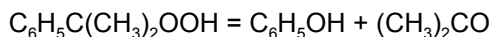
Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Phenol und insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von Phenol und Aceton aus Cumolhydroperoxid.

Stand der Technik

[0002] Phenol ist eine wichtige organische Chemikalie mit einer breiten Palette von technischen Anwendungen. Es findet beispielsweise bei der Herstellung von Phenolharzen, Bisphenol-A und Caprolactam Verwendung. Zur Herstellung von Phenol sind derzeit eine Reihe von Verfahren in Gebrauch, aber den größten Einzelanteil an der Gesamtproduktionskapazität hat das Cumolverfahren, nach dem nunmehr über drei Viertel der Gesamtproduktion in den USA abgewickelt werden. Die grundlegende Reaktion bei diesem Verfahren ist die Spaltung von Cumolhydroperoxid in Phenol und Aceton:



[0003] In technischem Maßstab behandelt man das Cumolhydroperoxid in der Regel bei einer Temperatur von etwa 50 bis 70°C mit verdünnter Schwefelsäure (Konzentration 5 bis 25%). Nach vollständiger Spaltung wird die Reaktionsmischung getrennt und die Ölschicht destilliert, was das Phenol und Aceton zusammen mit Cumol, alpha-Methylstyrol, Acetophenon und Teeren liefert. Das Cumol kann zur Umwandlung in das Hydroperoxid mit anschließender Spaltung zurückgeführt werden. Das auf diese Art und Weise hergestellte Phenol eignet sich zur Verwendung in Harzen, muß aber für ein Produkt mit pharmazeutischer Qualität noch weiter gereinigt werden.

[0004] Wenngleich bei dem oben beschriebenen Verfahren sowohl Phenol als auch Aceton in guten Ausbeuten hergestellt werden können, wäre es wünschenswert, ein Verfahren aufzufinden, bei dem die Notwendigkeit für die bei einem Homogenverfahren zwangsläufig erforderlichen Schritte zur Abtrennung und Reinigung des Produkts verringert wird und keine umweltschädlichen flüssigen Säuren verwendet werden müssen.

[0005] Es ist bereits über die heterogene Spaltung von Cumolhydroperoxid (CHP) an verschiedenen festen sauren Katalysatoren berichtet worden. So wird beispielsweise in der US-PS 4,490,565 die Verwendung von Zeolith Beta bei der Spaltung von Cumolhydroperoxid beschrieben, wohingegen in der US-PS 4,490,566 die Verwendung eines Zeoliths mit einem Zwangsindex von 1 bis 12, wie z. B. ZSM-5, bei dem gleichen Verfahren beschrieben wird.

[0006] In der US-PS 4,898,995 wird ein Verfahren zur kombinierten Herstellung von Phenol und Aceton beschrieben, bei dem man Cumolhydroperoxid an einem heterogenen Katalysator, der im wesentlichen aus einer Heteropolysäure, wie z. B. 12-Wolframatophosphorsäure, auf einem inerten Träger, wie z. B. Siliciumoxid, Aluminiumoxid, Titanoxid und Zirkoniumoxid, besteht, umsetzt. Derartige Heteropolysäure-Katalysatoren sind bei Temperaturen von mehr als 350°C naturgemäß instabil.

[0007] Keiner der für die Spaltung von Cumolhydroperoxid gegenwärtig vorgeschlagenen festen sauren Katalysatoren weist die für einen annehmbaren Schwefelsäure-Ersatz erforderliche Kombination von Aktivität und Selektivität auf.

KURZE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0008] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Phenol und Aceton aus Cumolhydroperoxid, bei dem man Cumolhydroperoxid mit einem festen sauren Katalysator, der ein sulfatiertes Übergangsmetalloxid enthält, in Berührung bringt.

[0009] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine beträchtliche Umwandlung von Cumolhydroperoxid in Phenol und Aceton, bei der nur geringe Mengen an Verunreinigungen, wie 4-Cumylphenol, Mesityloxid und Diacetonalkohol, anfallen.

[0010] Vorzugsweise enthält das Übergangsmetalloxid mindestens ein Metalloxid aus den Gruppen IVB, IVA, VIIB und VIII des Periodensystems.

[0011] Vorzugsweise enthält das Übergangsmetalloxid Zirkoniumoxid und besonders bevorzugt Zirkoniumoxid zusammen mit einem Eisenoxid oder Eisen- und Manganoxiden.

[0012] Vorzugsweise calciniert man das sulfatierte Übergangsmetalloxid bei einer Temperatur von mindestens 400°C und besonders bevorzugt mindestens 500°C.

[0013] Vorzugsweise führt man das Inberührungbringen bei einer Temperatur von 20 bis 150°C und einem Druck von Normaldruck bis 6894 kPa und besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 40 bis 120°C und einem Druck von Normaldruck bis 2758 kPa durch.

BESCHREIBUNG SPEZIELLER AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0014] Wie beispielsweise aus dem Aufsatz von M. Hino et al. in Journal of the American Chemical Society, 10. Oktober 1979, Seiten 6439–41, bekannt ist, kann man zur Verwendung bei der Butanisomerisierung geeignete feste saure Katalysatoren durch Behandlung von Zirkoniumoxid mit Sulfationen und Calcinieren des Produkts herstellen. Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß ein saurer fester Katalysator, der ein sulfatiertes Übergangsmetalloxid, insbesondere ein Oxid eines Metalls der Gruppe IVB, wie z. B. Zirkoniumoxid, enthält, einen aktiven und selektiven Katalysator für die Spaltung von Cumolhydroperoxid darstellt.

[0015] Das in dem erfindungsgemäßen Katalysator verwendete Übergangsmetalloxid enthält vorzugsweise mindestens ein Oxid eines Metalls der Gruppe IVB (Gruppe 4 in dem von der IUPAC empfohlenen Klassifikationssystem mit den Gruppen 1–18), wie z. B. Titanoxid oder Zirkoniumoxid, eines Metalls der Gruppe IVA (Gruppe 14 in dem von der IUPAC empfohlenen Klassifikationssystem mit den Gruppen 1–18), wie z. B. Zinnoxid, eines Metalls der Gruppe VIIB (Gruppe 7 in dem von der IUPAC empfohlenen Klassifikationssystem mit den Gruppen 1–18), wie z. B. Manganoxid, und/oder eines Metalls der Gruppe VIII (Gruppe 8 in dem von der IUPAC empfohlenen Klassifikationssystem mit den Gruppen 1–18), wie z. B. Eisenoxid. Ganz besonders bevorzugt enthält das Übergangsmetalloxid Zirkoniumoxid. Der erfindungsgemäße Katalysator kann mehr als ein Übergangsmetalloxid enthalten, vorzugsweise eine Kombination von Zirkonium- und Eisenoxiden oder eine Kombination von Eisen-, Mangan- und Zirkoniumoxiden. Das gemischte Übergangsmetalloxid kann nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden, wie z. B. durch Imprägnieren, Coimprägnieren, Copräzipitation, physikalisches Vermischen usw.

[0016] Die Sulfatierung des Übergangsmetalloxids erfolgt durch Behandlung mit einer Sulfationenquelle, wie z. B. Schwefelsäure oder besonders bevorzugt Ammoniumsulfat. Man kann das Übergangsmetalloxid auch mit einer Verbindung behandeln, die beim Calcinieren Sulfationen bilden kann, wie z. B. Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxid oder Mercaptanen.

[0017] Der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Katalysator enthält vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% Sulfationen, bezogen auf das Gewicht des Katalysators.

[0018] Nach der Behandlung mit der Sulfationenquelle wird das Übergangsmetalloxid bei einer Temperatur von mindestens 400°C und besonders bevorzugt mindestens 500°C, üblicherweise von 500 bis 800°C, über einen Zeitraum von 2 bis 30 Stunden calciniert.

[0019] Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Spaltungsreaktion bringt man das Cumolhydroperoxid bei einer Temperatur von 20 bis 150°C, vorzugsweise 40 bis 120°C, und einem Druck von Normaldruck bis 6894 kPa, vorzugsweise Normaldruck bis 2758 kPa, mit dem oben beschriebenen festen sauren Katalysator in der flüssigen Phase in Berührung. Für das Inberührungbringen mit dem Cumolhydroperoxid kann der oben beschrieben feste saure Katalysator in einem Festbett oder Wirbelbett enthalten sein, und das Inberührungbringen kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Bei kontinuierlicher Fahrweise liegt die Katalysatorbelastung (LHSV), bezogen auf Cumolhydroperoxid, im Bereich von 0,1 bis 100 h⁻¹, vorzugsweise 1 bis 50 h⁻¹. Bei diskontinuierlicher Fahrweise liegt die Verweilzeit im Bereich von 1 bis 360 min, vorzugsweise 1 bis 180 min. Das Cumolhydroperoxid wird vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel gelöst, das gegenüber der Spaltungsreaktion inert ist, wie z. B. Benzol, Toluol, Aceton und ganz besonders bevorzugt Aceton. Die Verwendung eines Lösungsmittels ist auch bevorzugt, um die Abfuhr der Reaktionswärme (etwa 60 kcal/mol) zu unterstützen.

[0020] Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

[0021] Durch Zugabe von 3,3 g Ammoniumsulfat zu 50 g entionisiertem Wasser wurde eine 1N Lösung von (NH₄)₂SO₄ hergestellt. 42 g der obigen Lösung wurden langsam zu 58 g frisch hergestelltem Zirkoniumhydroxid

gegeben und über Nacht bei 85°C getrocknet. Ein Teil dieses Katalysators wurde im Luftstrom 3 Stunden bei 525°C calciniert.

Beispiel 2

[0022] In einem zur Temperaturregulierung in einem Wasserbad stehenden 250-ml-Rundkolben mit Kühler, Rührer und Tropftrichter wurde eine Mischung von 100,0 g Aceton und 1,00 g des Katalysators aus Beispiel 1 vorgelegt. Die Mischung wurde unter Rühren zum Rückfluß (57°C) erhitzt und mit einer ungefähren Rate von 2 g/min tropfenweise mit 50,0 g "80%iger" Cumolhydroperoxidlösung (CHP-Lösung; Analyse: 80,8 CHP, 7,7% Cumol, 6,9% 2-Phenyl-2-propanol, 2,1% Acetophenon) versetzt. Nach der Zugabe der CHP-Lösung wurden in regelmäßigen Zeitabständen kleine Proben (~0,2 ml) der Reaktionslösung entnommen, filtriert und mittels GC analysiert.

[0023] Die Zusammensetzung (Masse-%) der Reaktionslösung 1,0 und 3,0 Stunden nach Beendigung der CHP-Zugabe ist nachstehend in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

	Einsatz	1,0 h	3,0 h
Aceton	66,67	68,06	68,87
Mesityloxid	0,0	0,00	0,00
Cumol	2,56	2,56	2,57
Phenol	0,09	2,00	3,80
α -Methylstyrol	0,07	0,15	0,19
Acetophenon	0,70	0,90	1,19
2-Phenyl-2-propanol	2,36	2,30	2,29
Cumolhydroperoxid	26,93	23,59	20,54
CHP-Umsatz		12,4%	23,8%

Beispiel 3

[0024] 50 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und 0,8 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wurden unter Rühren in 300 g destilliertem Wasser gelöst. Der pH-Wert der Lösung wurde durch Zugabe von konzentriertem Ammoniumhydroxid auf ungefähr 9 eingestellt. Diese Aufschlämmung wurde dann in Polypropylenflaschen gefüllt und 72 Stunden in eine Dampfkammer (100°C) gestellt. Das gebildete Produkt wurde abfiltriert, mit überschüssigem Wasser gewaschen und über Nacht bei 85°C getrocknet. Es wurde eine Lösung von 0,7 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in 10 g entionisiertem Wasser hergestellt. 8 g dieser Lösung wurden zu 12 g des obigen frisch hergestellten Eisen/Zirkoniumoxids getropft. Dieses Material wurde über Nacht bei 85°C getrocknet. Ein Teil dieses Katalysators wurde im Luftstrom 1 Stunde bei 525°C calciniert.

Beispiel 4

[0025] In einem zur Temperaturregulierung in einem Wasserbad stehenden 250-ml-Rundkolben mit Kühler, Rührer und Tropftrichter wurde eine Mischung von 100,0 g Aceton und 1,00 g des Katalysators aus Beispiel 3 vorgelegt. Die Mischung wurde unter Rühren zum Rückfluß (57°C) erhitzt und mit einer ungefähren Rate von 2 g/min tropfenweise mit 50,0 g "80%iger" Cumolhydroperoxidlösung (CHP-Lösung; Analyse: 80,8 CHP, 7,7% Cumol, 6,9% 2-Phenyl-2-propanol, 2,1% Acetophenon) versetzt. Nach der Zugabe der CHP-Lösung wurden in regelmäßigen Zeitabständen kleine Proben (~0,2 ml) der Reaktionslösung entnommen, filtriert und mittels GC analysiert.

[0026] Die Zusammensetzung (Masse-%) der Reaktionslösung 1,0 und 3,0 Stunden nach Beendigung der CHP-Zugabe ist nachstehend in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

	Einsatz	1,0 h	3,0 h
Aceton	66,67	74,75	77,08
Mesityloxid	0,0	0,00	0,00
Cumol	2,56	2,65	2,64
Phenol	0,09	12,41	15,72
α -Methylstyrol	0,07	0,22	0,27
Acetophenon	0,70	1,76	1,19
2-Phenyl-2-propanol	2,36	2,01	1,71
Cumolhydroperoxid	26,93	5,12	0,65
CHP-Umsatz		81,0%	97,6%

Beispiel 5

[0027] 38 g $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wurden unter Rühren in 300 g destilliertem Wasser gelöst. Der pH-Wert der Lösung wurde durch Zugabe von konzentriertem Ammoniumhydroxid auf ungefähr 9 eingestellt. Diese Aufschlämmung wurde dann in Polypropylenflaschen gefüllt und 72 Stunden in eine Dampfkammer (100°C) gestellt. Das gebildete Produkt wurde abfiltriert, mit überschüssigem Wasser gewaschen und über Nacht bei 85°C getrocknet. Es wurde eine Lösung von 0,7 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in 10 g entionisiertem Wasser hergestellt. 1,3 g dieser Lösung wurden zu 2 g des obigen frisch hergestellten Titanoxids getropft. Dieses Material wurde über Nacht bei 85°C getrocknet. Ein Teil dieses Katalysators wurde im Luftstrom 1 Stunde bei 525°C calciniert.

Beispiel 6

[0028] In einem zur Temperaturregulierung in einem Wasserbad stehenden 250-ml-Rundkolben mit Kühler, Rührer und Tropftrichter wurde eine Mischung von 100,0 g Aceton und 1,00 g des Katalysators aus Beispiel 5 vorgelegt. Die Mischung wurde unter Rühren zum Rückfluß (57°C) erhitzt und mit einer ungefähren Rate von 2 g/min tropfenweise mit 50,0 g "80%iger" Cumolhydroperoxidlösung (CHP-Lösung; Analyse: 80,8% CHP, 7,7% Cumol, 6,9% 2-Phenyl-2-propanol, 2,1% Acetophenon) versetzt. Nach der Zugabe der CHP-Lösung wurden in regelmäßigen Zeitabständen kleine Proben (~0,2 ml) der Reaktionslösung entnommen, filtriert und mittels GC analysiert.

[0029] Die Zusammensetzung (Masse-%) der Reaktionslösung 1,0 und 3,0 Stunden nach Beendigung der CHP-Zugabe ist nachstehend in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

	Einsatz	1,0 h	3,0 h
Aceton	66,67	70,00	74,02
Mesityloxid	0,0	0,00	0,00
Cumol	2,56	2,68	2,66
Phenol	0,09	4,25	10,02
α -Methylstyrol	0,07	0,40	0,28
Acetophenon	0,70	3,64	2,71
2-Phenyl-2-propanol	2,36	2,33	1,93
Cumolhydroperoxid	26,93	14,63	6,82
CHP-Umsatz		45,7%	74,7%

Beispiel 7

[0030] 25 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wurden unter Rühren in 300 g destilliertem Wasser gelöst. Der pH-Wert der Lösung wurde durch Zugabe von konzentriertem Ammoniumhydroxid auf ungefähr 9 eingestellt. Diese Aufschlämmung wurde dann in Polypropylenflaschen gefüllt und 72 Stunden in eine Dampfkammer (100°C) gestellt. Das gebildete Produkt wurde abfiltriert, mit überschüssigem Wasser gewaschen und über Nacht bei 85°C getrocknet. Es wurde eine Lösung von 0,7 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in 10 g entionisiertem Wasser hergestellt. 1,3 g dieser Lösung wurden zu 2 g des obigen frisch hergestellten Eisenoxids getropft. Dieses Material wurde über Nacht bei 85°C getrocknet. Ein Teil dieses Katalysators wurde im Luftstrom 1 Stunde bei 525°C calciniert.

Beispiel 8

[0031] In einem zur Temperaturregulierung in einem Wasserbad stehenden 250-ml-Rundkolben mit Kühler, Rührer und Tropftrichter wurde eine Mischung von 90,0 g Aceton und 1,00 g des Katalysators aus Beispiel 7 vorgelegt. Die Mischung wurde unter Rühren zum Rückfluß (57°C) erhitzt und mit einer ungefähren Rate von 2 g/min tropfenweise mit 50,0 g "80%iger" Cumolhydroperoxidlösung (CHP-Lösung; Analyse: 80,8 CHP, 7,7% Cumol, 6,9% 2-Phenyl-2-propanol, 2,1% Acetophenon) versetzt. Nach der Zugabe der CHP-Lösung wurden in regelmäßigen Zeitabständen kleine Proben (~0,2 ml) der Reaktionslösung entnommen, filtriert und mittels GC analysiert.

[0032] Die Zusammensetzung (Masse-%) der Reaktionslösung 1,16 und 2,67 Stunden nach Beendigung der CHP-Zugabe ist nachstehend in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

	Einsatz	1,16 h	2,67 h
Aceton	64,29	64,57	66,33
Mesityloxid	0,0	0,00	0,00
Cumol	2,75	2,81	2,88
Phenol	0,10	1,36	3,40
α -Methylstyrol	0,08	0,29	0,44
Acetophenon	0,74	2,24	4,01
2-Phenyl-2-propanol	2,46	2,64	2,70
Cumolhydroperoxid	28,89	24,78	18,01
CHP-Umsatz		14,1%	37,6%

Beispiel 9

[0033] 500 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wurden unter Rühren in 3,0 Liter destilliertem Wasser gelöst. Es wurde eine andere Lösung mit 260 g konz. NH_4OH und 3,0 Liter destilliertem Wasser hergestellt. Beide Lösungen wurden auf 60°C erhitzt. Diese beiden erhitzten Lösungen wurden mit einer Rate von 50 ml/min mit einem Düsenmischer zusammengegeben. Der pH-Wert des fertigen Verbunds wurde durch Zugabe von konzentriertem Ammoniumhydroxid auf ungefähr 9 eingestellt. Diese Aufschlämmung wurde dann in Polypropylenflaschen gefüllt und 72 Stunden in eine Dampfkammer (100°C) gestellt. Das gebildete Produkt wurde abfiltriert, mit überschüssigem Wasser gewaschen und über Nacht bei 85°C getrocknet.

Beispiel 10

[0034] Es wurde eine Lösung von 0,7 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in 10 g entionisiertem Wasser hergestellt. 8 g dieser Lösung wurden zunächst mit 0,5 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 0,3 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vereinigt. Diese Lösung wurde zu 12 g des frisch hergestellten Zirkoniumoxids aus Beispiel 9 getropft. Dieses Material wurde über Nacht bei 85°C getrocknet. Ein Teil dieses Katalysators wurde im Luftstrom 1 Stunde bei 525°C calciniert.

Beispiel 11

[0035] In einem zur Temperaturregulierung in einem Wasserbad stehenden 250-ml-Rundkolben mit Kühler, Rührer und Tropftrichter wurde eine Mischung von 100,0 g Aceton und 1,00 g des Katalysators aus Beispiel 10 vorgelegt. Die Mischung wurde unter Rühren zum Rückfluß (57°C) erhitzt und mit einer ungefähren Rate von 2 g/min tropfenweise mit 50,0 g "80%iger" Cumolhydroperoxidlösung (CHP-Lösung; Analyse: 80,8 CHP, 7,7% Cumol, 6,9% 2-Phenyl-2-propanol, 2,1% Acetophenon) versetzt. Nach der Zugabe der CHP-Lösung wurden in regelmäßigen Zeitabständen kleine Proben (~0,2 ml) der Reaktionslösung entnommen, filtriert und mittels GC analysiert.

[0036] Die Zusammensetzung (Masse-%) der Reaktionslösung 1,0 und 3,0 Stunden nach Beendigung der CHP-Zugabe ist nachstehend in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

	Einsatz	1,0 h	3,0 h
Aceton	66,67	72,16	75,02
Mesityloxid	0,0	0,00	0,00
Cumol	2,56	2,61	2,63
Phenol	0,09	8,02	12,52
α -Methylstyrol	0,07	0,21	0,22
Acetophenon	0,70	1,86	1,83
2-Phenyl-2-propanol	2,36	2,20	2,00
Cumolhydroperoxid	26,93	11,86	4,64
CHP-Umsatz		56,0%	74,6%

Beispiel 12

[0037] Es wurde eine Lösung von 0,7 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in 10 g entionisiertem Wasser hergestellt. 8 g dieser Lösung wurden zunächst mit 0,5 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ vereinigt. Diese Lösung wurde zu 12 g des frisch hergestellten Zirkoniumoxids aus Beispiel 9 getropft. Dieses Material wurde über Nacht bei 85°C getrocknet. Ein Teil dieses Katalysators wurde im Luftstrom 1 Stunde bei 525°C calciniert.

Beispiel 13

[0038] In einem zur Temperaturregulierung in einem Wasserbad stehenden 250-ml-Rundkolben mit Kühler, Rührer und Tropftrichter wurde eine Mischung von 100,0 g Aceton und 1,00 g des Katalysators aus Beispiel 12 vorgelegt. Die Mischung wurde unter Rühren zum Rückfluß (57°C) erhitzt und mit einer ungefähren Rate von 2 g/min tropfenweise mit 50,0 g "80%iger" Cumolhydroperoxidlösung (CHP-Lösung; Analyse: 80,8% CHP, 7,7% Cumol, 6,9% 2-Phenyl-2-propanol, 2,1% Acetophenon) versetzt. Nach der Zugabe der CHP-Lösung wurden in regelmäßigen Zeitabständen kleine Proben (~0,2 ml) der Reaktionslösung entnommen, filtriert und mittels GC analysiert.

[0039] Die Zusammensetzung (Masse-%) der Reaktionslösung 1,0 und 3,0 Stunden nach Beendigung der CHP-Zugabe ist nachstehend in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6

	Einsatz	1,0 h	3,0 h
Aceton	66,67	71,69	73,78
Mesityloxid	0,0	0,00	0,00
Cumol	2,56	2,59	2,61
Phenol	0,09	7,61	11,00
α -Methylstyrol	0,07	0,19	0,21
Acetophenon	0,70	1,41	1,63
2-Phenyl-2-propanol	2,36	2,17	2,08
Cumolhydroperoxid	26,93	13,49	7,67
CHP-Umsatz		56,0%	71,5%

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Phenol und Aceton aus Cumolhydroperoxid, bei dem man Cumolhydroperoxid mit einem festen sauren Katalysator, der ein sulfatiertes Übergangsmetalloxid enthält, in Berührung bringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man das Übergangsmetalloxid unter den Oxiden der Gruppe IVB, Gruppe IVA, Gruppe VIIB und Gruppe VIII des Periodensystems sowie Gemischen davon auswählt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem man das Übergangsmetalloxid unter Titanoxid, Zirkoniumoxid, Zinnoxid, Manganoxid und Eisenoxid sowie Gemischen davon auswählt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem das Übergangsmetalloxid Zirkoniumoxid enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 2, 3 oder 4, bei dem das Übergangsmetalloxid eine Kombination von Zirkonium- und Eisenoxiden oder eine Kombination von Eisen-, Mangan- und Zirkoniumoxiden enthält.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem man das sulfatierte Übergangsmetalloxid bei einer Temperatur von mindestens 400°C calciniert.
7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem man das sulfatierte Übergangsmetalloxid bei einer Temperatur von mindestens 500°C calciniert.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem man das Inberührungbringen bei einer Temperatur von 20 bis 150°C und einem Druck von Normaldruck bis 6894 kPa durchführt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem man das Inberührungbringen bei einer Temperatur von 40 bis 120°C und einem Druck von Normaldruck bis 2758 kPa durchführt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen