
Prüfungsarbeit eines Bewerbers – A (Chemie)

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatoren sowie deren Verwendung zur Alkylierung von Alkylbenzolen, insbesondere bei der Herstellung von 2,6-DNM. Des weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des Katalysators sowie Verfahren zur Alkylierung von Alkylbenzolen bzw. zur Herstellung von Dialkylnaphthalinen

Im Stand der Technik sind Verfahren zur Herstellung von Dialkylnaphthalinen aus Alkylbenzolen bekannt.

So beschreibt das Dokument 1 ein *Verfahren zur Herstellung von Dialkylnaphthalinen, das folgende Schritte umfaßt:*

- a) *Reaktion eines Alkylbenzols mit einem Alken oder konjugierten Dien in Gegenwart eines Katalysators aus metallischem Natrium auf einem sauren Träger,*
- b) *Cyclisierung des so erhaltenen Reaktionsprodukts zu einem Dialkyltetralin, und*
- c) *Dehydrierung des Dialkyltetralins zu Dialkylnaphthalin*

Die Schritte b und c) des obigen Verfahrens, d. h. die Dehydrocyclisierung um Dialkylbenzolen zu Dialkylnaphthalin ist detailliert in Dokument 2 beschrieben.

Das in Dokument 1 beschriebene Verfahren hat jedoch folgende Probleme, insbesondere bei der Herstellung von 2,6-DMN:

- a) Es handelt sich um ein mehrstufiges Verfahren mit vier oder fünf Reaktionsschritten.
- b) Die zugrunde liegenden Reaktionen sind nicht selektiv, und es entstehen zahlreiche Nebenprodukte, die in der Regel nur sehr schwer von 2,6-DMN zu trennen sind.

Im Hinblick auf die Stand der Technik ergab sich somit die Aufgabe ein selektives Verfahren bereitzustellen, das mit einer Mindestzahl von Reaktionsschritten auskommt.

Diese Aufgabe wird durch den Katalysator nach Anspruch 1 und die Verfahren nach Ansprüchen 4, 8, 13 und 15 sowie die Verwendung nach Anspruch 16 und 17 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen enthalten. Die Aufgabe wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren dadurch gelöst, daß ein Katalysator umfassend ein Alkalimetall auf einem basischen Träger eingesetzt wird. Dank dieses Katalysators wird erreicht, daß die Bildung von geradkettigen Reaktionsprodukten aus Alkylbenzol und Alken bzw. konjugiertem Dien soweit wie möglich verhindert wird. Die Erfindung zeichnet sich folglich durch eine höhere Selektivität bezüglich des verzweigten Reaktionsprodukts aus und ermöglicht die Herstellung von Dialkylnaphthalinen mit einer geringeren Anzahl an Reaktionsschritten.

Weder aus Dokument 1 noch aus Dokument 2 ist ein Katalysator nach Anspruch 1 zu entnehmen. Die Erfindung ist daher neu.

Sie ergibt sich für den Fachmann auch nicht in naheliegender Weise aus dem Stand der Technik weil weder Dokument 1 als nächstliegender Stand der Technik noch die Kombination aus Dokument 1 und 2 einen Hinweis enthält, daß die Auswahl des Katalysatorträgers für den Alkalimetall-Trägerkatalysator das Verhältnis von verzweigten zu geradkettigen Reaktionsprodukten beeinflusst, und basische Träger die Selektivität für verzweigte Produkte erhöhen.

Im folgenden wird die Ausführung der vorliegenden Erfindung näher beschrieben.

~~Wir haben festgestellt, daß D die Alkylierung in Gegenwart eines Alkalimetall-Trägerkatalysators kann mit jedem beliebigen Alkylbenzol oder Alken durchgeführt werden kann, um alkylierte Produkte zu erhalten. Außerdem kann auch ein konjugiertes Dien (z. B. 1,3-Butadien) mit einem Alkylbenzol unter Verwendung desselben Katalysators umgesetzt werden, wobei als Reaktionsprodukt ein Alkenylbenzol entsteht.~~

~~Die von den Erfindern durchgeführten Versuche zeigen, daß unabhängig davon, ob als Ausgangsmaterial ein Alken oder ein konjugiertes Dien verwendet wird, die genaue Auswahl des Katalysatorträgers das Verhältnis von verzweigten zu geradkettigen Reaktionsprodukten in exakt derselben Weise beeinflusst, wie wir das für die Reaktion zwischen p-Xylol und Buten beobachtet haben.~~

Alkenylbenzole können zu substituierten Naphthalinen dehydrocyclisiert werden mit genau denselben Katalysatoren und unter genau denselben Reaktionsbedingungen wie sie für die Alkylbenzole verwendet werden.

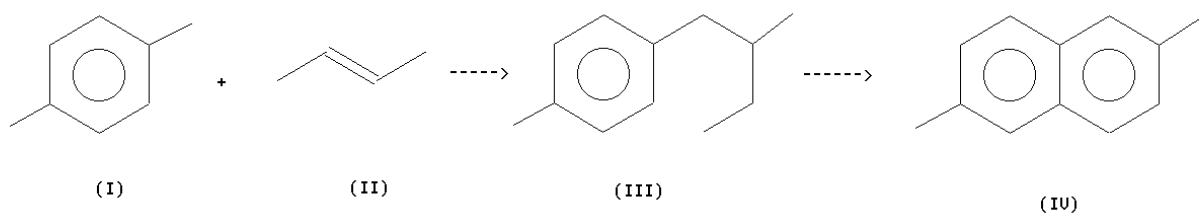
Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren bei der Herstellung von 2,6-Dimethylnaphthalin (2,6-DMN) eingesetzt, das als Schlüsselprodukt bei der Herstellung von Polyethylen-naphthalat (PEN), einem für die Herstellung von Mehrweg-Plastikflaschen sehr gut geeignetem Kunststoff, wichtig ist.

~~Das von uns entwickelte~~ Ein bevorzugtes Verfahren umfaßt die folgenden Schritte:

- *Reaktion von para-Xylol (p-Xylol) und Buten (II) zu p-(2-Methylbutyl)-toluol (III) und*
- *Dehydrocyclisierung von p-(2-Methylbutyl)-toluol zu 2,6-Dimethylnaphthalin (2,6-DMN (IV)).*

Dabei wird der erfindungsgemäße Katalysator gemäß Anspruch 1 eingesetzt.

Die folgende Abbildung zeigt eine vereinfachte Darstellung des Reaktionsschemas:



Die einzelnen Verfahrensschritte sind im folgenden beschrieben:

I. Herstellung von p-(2-Methylbutyl)-toluol (III)

In einem ersten Schritt wird p-Xylol mit Buten alkyliert. Durch die Alkylierung wird eine Butylgruppe zu einer Methylgruppe des Xylols addiert. Die dabei entstehenden Reaktionsprodukte haben entweder eine gerade Seitenkette (in diesem Fall ist das Reaktionsprodukt p-(n-Pentyl)toluol) oder eine verzweigte Seitenkette (das Reaktionsprodukt ist in diesem Fall das gewünschte p-(2-Methylbutyl)-toluol). Je nachdem, welcher Katalysator genau verwendet wird, variiert das Verhältnis zwischen den Reaktionsprodukten mit verzweigter und denen mit gerader Seitenkette etwas. In unserer Reaktionsfolge kommt es darauf an, die Bildung von geradkettigen Reaktionsprodukten wie p-(n-Pentyl)toluol so weit wie möglich zu verhindern. Wenn nämlich p-(n-Pentyl)toluol in signifikanten Mengen gebildet wird, muß es vor der Dehydrocyclisierung entfernt werden (z. B. durch fraktionierte Kristallisation). Anderenfalls entstehen bei der Dehydrocyclisierung Isomere des 2,6-DMN in signifikanten Mengen. Die Abtrennung des 2,6-DMN von diesen Isomeren ist sehr schwierig.

Um die Bildung von geradkettigen Produkten zu minimieren, muß die Reaktion in Gegenwart eines Alkalimetall-Trägerkatalysators ablaufen. Grundsätzlich kommen hierfür alle Alkalimetalle in Betracht, aus Gründen der Wirtschaftlichkeit wird jedoch vorzugsweise Natrium, Kalium oder eine Mischung aus diesen beiden Metallen verwendet. Die Metalle müssen auf einen Träger aufgezogen werden.

Für unsere Reaktion ~~können~~ werden die Alkalimetalle auf einem ~~der üblichen~~ basischen Träger verwendet ~~werden~~. ~~Die~~ So werden höchste Ausbeuten an p-(2-Methylbutyl)-toluol (III) ~~werden erreicht wenn der Träger selbst basisch ist.~~

Ein basischer Träger nach unserer Definition ist ein Material, das Kohlendioxid bei höheren Temperaturen desorbiert als ein herkömmliches alpha-Aluminiumoxid. Das Verfahren zur Messung dieser Desorptionstemperatur und die genauen Merkmale des zu verwendenden herkömmlichen alpha-Aluminiumoxids sind der Patentschrift US-A-1 000 000 zu entnehmen.

Als basische Träger besonders bevorzugt sind pulverförmiges Natrium- oder Kaliumcarbonat, weil bei Verwendung dieser Katalysatoren mit diesen Trägern praktisch kein p-(n-Pentyl)toluol entsteht. In diesem Fall entfällt der Abtrennungsschritt.

A. Herstellung des Katalysators

Ein für unsere Reaktion geeigneter Alkalimetall-Trägerkatalysator läßt sich erzeugen, indem das Alkalimetall und der Träger in einem Gewichtsverhältnis von 1 Teil Metall zu 0,5 - 500 Teilen Trägersubstanz unter inerter Atmosphäre in ein geschlossenes Gefäß, das ein organisches Lösungsmittel enthält, eingebracht werden. Das resultierende Gemisch wird mit hoher Geschwindigkeit üblicherweise bei einer Temperatur zwischen 30 und 60°C für die Dauer von 1-5 Stunden gerührt. Als organisches Lösungsmittel wird dabei vorzugsweise einer der Reaktanten verwendet.

Beispiel

3 Teile metallisches Natrium und 97 Teile Kaliumcarbonat wurden gleichzeitig zu 200 Teilen p-Xylol gegeben. Das Gemisch wird auf 50°C erhitzt und bei hoher Geschwindigkeit 2 Stunden lang gerührt.

B. Herstellung von p-(2-Methylbutyl)-toluol

Die Reaktanten müssen trocken sein. Gegebenenfalls ist ein Trocknungsschritt vorzusehen. Das Reaktionssystem muß sauerstofffrei sein.

Die Reaktion wird normalerweise bei einer Temperatur zwischen 100 und 200°C durchgeführt. Unter 100°C ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu niedrig. Über 200°C nimmt die Selektivität ab. Der bevorzugte Temperaturbereich reicht von 110 bis 180°C.

Üblicherweise wurde eine Reaktionszeit von 1 bis 10 Stunden gewählt. Das Verfahren kann entweder kontinuierlich in einem Röhrenreaktor oder diskontinuierlich in einem Batch-Reaktor durchgeführt werden. Wenn die Aktivität des Katalysators nachläßt, kann er aus dem System entfernt und ersetzt werden.

Beispiel

Der gemäß obigem Beispiel hergestellte Katalysator, Natrium auf einem Kaliumcarbonat-Träger (suspendiert in p-Xylol), wird in einen Reaktor eingebracht, der bei einer Temperatur von 120°C gehalten wird. Durch die Zugabe von weiterem p-Xylol wird das Gewichtsverhältnis von p-Xylol zum Katalysator auf 10:1 eingestellt. Anschließend läßt man für 5 Stunden langsam Buten durch den Reaktor strömen. Das Reaktionsprodukt p-(2-Methylbutyl)-toluol wird vom Katalysator abfiltriert und kann ohne weitere Reinigung direkt der Dehydrocyclisierung zugeführt werden.

II. Dehydrocyclisierung zu 2,6-Dimethylnaphthalin (IV)

Diese Reaktion wird in der Gasphase unter Verwendung eines festen Katalysators durchgeführt. Zahlreiche der im Handel erhältlichen Katalysatoren können hierfür eingesetzt werden. Am besten geeignet sind auf Platinmetallen (z. B. Platin oder Palladium) basierende Katalysatoren mit einem Oxid (z. B. Chromoxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid oder einem Zeolith) als Trägersubstanz. Die Reaktion ist aus der Literatur (z. B. Dokument 2) bekannt; auf eine genaue Beschreibung kann daher verzichtet werden. In unseren Versuchen haben wir als Katalysator Platin auf einem Zeolith-Träger verwendet, da dieser in unserer Anlage zur Verfügung stand.

A. Herstellung des Katalysators

Es kann ein auf Zeolith Y aufgezogener Platinkatalysator verwendet werden. Für seine Herstellung kommt jedes der bekannten Verfahren in Frage. Dabei wird der Zeolith üblicherweise mit der Lösung einer Platinverbindung imprägniert, bis eine Paste entsteht. Diese wird zu Pellets extrudiert, die getrocknet (mehrere Stunden bei einer Temperatur von etwas über 100°C) und anschließend calciniert werden (mindestens 3 Stunden in Luft bei 500 bis 600°C). Der Platingehalt sollte 0,5 bis 2,5 Gew.-% des Katalysators betragen.

B. Herstellung von 2,6-DMN

Die Dehydrocyclisierung kann erfolgen, indem ein Gas, das Wasserstoff und p-(2-Methylbutyl)-toluol (III) enthält, bei einer Temperatur zwischen 150 und 400°C, vorzugsweise im Bereich von 200 bis 300°C, über den Katalysator geleitet wird. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, wird häufig ein inertes Gas wie Stickstoff, Kohlendioxid oder Wasserdampf zugesetzt.

Um die gleichmäßige Überführung des festen Ausgangsstoffs in die Gasphase zu erleichtern, kann er in einem Lösungsmittel, z. B. einem aromatischen (Benzol, Toluol) oder aliphatischen Kohlenwasserstoff (Hexan, Heptan), gelöst werden. 2,6-DMN läßt sich aus der Gasphase auskondensieren.

Beispiel

Ein Platin/Zeolith-Katalysator wurde in eine 3-mm-Quarzröhre gegeben. Dann wurden p-(2-Methylbutyl)-toluol (III) und ein Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch (1:1) zugeführt. Es wurden folgende Reaktionsbedingungen gewählt: Temperatur: 310°C, Druck: 1 bar, Kontaktzeit: 0,8 Sekunden. Die 2,6-DMN-Ausbeute lag bei 77,5 %.

III. Reinigung des Produkts

Das durch die Dehydrocyclisierung gewonnene Produkt weist einige Verunreinigungen auf und kann durch Destillation gereinigt werden.

~~Aufgrund dieser Versuche sind wir zu dem wichtigen Erkenntnis gelangt, daß in dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren für 2,6-DMN kann statt Buten 1,3-Butadien als Ausgangsmaterial verwendet werden. In diesem Fall würde man als Reaktionsprodukt des ersten Verfahrensschrittes p-(2-Methylbutenyl)-toluol erhalten. Diese Verbindung kann unter exakt denselben Reaktionsbedingungen wie p-(2-Methylbutyl)-toluol zu 2,6-DMN dehydrocyclisiert werden. Der Einsatz von 1,3-Butadien ist aus kommerzieller Sicht sehr interessant und sollte nach Möglichkeit geschützt sein.~~

In analoger Weise können jedoch auch beliebige andere Alkylbenzole mit beliebigen Alkenen oder konjugierten Dienen umgesetzt werden.

Patentansprüche

1. Katalysator umfassend ein Alkalimetall auf einem basischen Träger.
2. Katalysator nach Anspruch 1, wobei als Alkalimetall Natrium, Kalium oder eine Mischung aus diesen beiden Metallen verwendet wird.
3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, wobei als Träger pulverförmiges Natrium- oder Kaliumcarbonat verwendet wird.
4. Verfahren zur Herstellung des Katalysators nach einem der Ansprüche 1-3, wobei das Alkalimetall und der basische Träger in einem Gewichtsverhältnis von 1 Teil Metall zu 0,5-500 Teilen Trägersubstanz unter inerter Atmosphäre in ein geschlossenes Gefäß, das ein organisches Lösungsmittel enthält, eingebracht wird und das Gemisch mit hoher Geschwindigkeit gerührt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das Gemisch bei einer Temperatur zwischen 30 und 60°C für die Dauer von 1-5 Stunden gerührt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, wobei als organisches Lösungsmittel ein Alkylbenzol eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei 3 Teile metallisches Natrium, 97 Teile Kaliumcarbonat zu 200 Teilen Xylol gegeben und bei 50°C mit hoher Geschwindigkeit 2 Stunden gerührt werden.
8. Verfahren zur Alkylierung von Alkylbenzolen umfassend die folgenden Schritte:
 - a) gegebenenfalls Trocknen der Reaktanden
 - b) Reaktion von trockenem Alkylbenzol mit trockenem Alken oder konjugiertem Dien in einem sauerstofffreien Reaktionssystem, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart des Katalysators nach einem der Ansprüche 1-3 durchgeführt wird.

-
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Verfahren bei einer Temperatur von 100-200°C, bevorzugt 110-180°C, durchgeführt wird.
 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, wobei das Verfahren entweder kontinuierlich in einem Röhrenreaktor oder diskontinuierlich in einem Batch-Reaktor durchgeführt wird.
 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8-10, wobei p-(2-Methylbutyl)-toluol durch eine Reaktion von p-Xylol mit Buten hergestellt wird.
 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8-10, wobei p-(2-Methylbutenyl)-toluol durch Reaktion von p-Xylol mit 1,3-Butadien hergestellt wird.
 13. Verfahren zur Herstellung von Dialkyl-naphthalinen, umfassend die folgenden Schritte:
 - a) das Verfahren zur Alkylierung nach einem der Ansprüche 8-12,
 - b) Dehydrocyclisierung des erhaltenen Reaktionsprodukts zu Dialkyl-naphthalin.
 14. Verfahren nach Anspruch 12, wobei 2,6-DMN durch Reaktion von p-Xylol mit Buten oder 1,3-Butadien hergestellt wird.
 15. Verfahren zur Herstellung von PEN umfassend das Verfahren nach Anspruch 14.
 16. Verwendung des Katalysators nach Anspruch 1-3 bei der Alkylierung von Alkylbenzolen.
 17. Verwendung nach Anspruch 16 bei der Herstellung von 2,6-DMN.

Anmerkungen

Die allgemeine Formulierung der Verfahrensansprüche 8 und 13 wurde im Hinblick auf das Fax des Mandanten gewählt, das auch die Umsetzung anderer beliebiger Alkylbenzole mit Alken bzw. konjugiertem Dien erwähnt.

Da der Katalysator neu und erfinderisch ist auch ein beliebiges Verfahren unter Einsatz des Katalysators erfinderisch bzw. dessen Verwendung (RiLi C-IV 9.5a). Die abhängigen Ansprüche 11, 12 und 14 können als Grundlage dienen, falls eine Beschränkung im Prüfungsverfahren nötig werden sollte. Beispielsweise, weil der Katalysator nicht mehr neu wäre und die Selektivität nur bei Umsetzung von p-Xylol mit Buten bzw. 1,3-Butadien auftritt. Ähnliches gilt für Anspruch 16.

Die Beschränkung des Anspruchs 8 auf trockene Reaktanden und ein sauerstofffreies Reaktionssystem wurde im Hinblick auf Punkt B 1. Absatz d. Mandantenschreibens (nun Beschreibung) durchgeführt. Evtl. könnte auch noch eine Beschränkung d. Temperaturbereichs im Hinblick auf Punkt B 2. Absatz notwendig sein. Dieser gilt jedoch nur für die Umsetzung von Buten und p-Xylol.

RiLi = Prüfungsrichtlinien EPA

Die Patentansprüche sind einheitlich, da sie alle den erfindungsgemäßen Katalysator enthalten als allgemeine erfinderische Idee (Art. 82 EPÜ, R. 30 EPÜ). Ansprüche 8 und 13 betreffen verschiedene Verwendungen eines Erzeugnisses (R. 29 (2) b) EPÜ nämlich des Katalysators.