

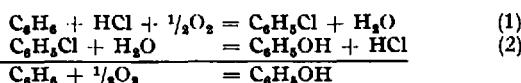
## Das Raschig-Verfahren zur Herstellung von Phenol

Von Dr. W. MATTHES, Dr. F. Raschig GmbH., Ludwigshafen

Eingeg. 16. August 1939

Zu den bekannten Verfahren der synthetischen Herstellung von Phenol, nämlich dem Sulfosäureverfahren und der Chlorbenzoldruckverseifung mit Alkali, ist in den letzten Jahren ein weiteres hinzugekommen, das in dem Laboratorium der Dr. F. Raschig G. m. b. H. von Prahl und Matthes entwickelt wurde.

Dieses Verfahren arbeitet kontinuierlich, drucklos und katalytisch. Sein hervorstechendes Merkmal ist, im Gegensatz zu den bisherigen Verfahren, die Vermeidung jeglichen Chemikalienverbrauchs. Es besteht aus zwei Stufen. Die erste Stufe umfaßt die Herstellung von Chlorbenzol aus Benzol, Salzsäure und Luft, die zweite die Verseifung des Chlorbenzols mit Wasserdampf zu Phenol und Salzsäure.



Die nach Gleichung (2) anfallende Salzsäure wird in der 1. Stufe im Kreislauf wieder verarbeitet, so daß sich als Endgleichung eine Oxydation von Benzol zu Phenol durch den Sauerstoff der Luft ergibt.

Die Oxydation der Salzsäure mittels Luft und Kupfersalzen führt im Deacon-Verfahren zu Chlor. Eine Chlorierung von Benzol unter den Bedingungen des Deacon-Prozesses scheitert jedoch daran, daß das bei über 400° im Gleichgewicht mit Kupferchlorid vorhandene Kupferoxyd zu lebhafter Oxydation des Benzols Anlaß gibt.

Die Aufgabe war also, einen Katalysator zu finden, der gestattet, bei so niedriger Temperatur zu arbeiten, daß kein oder möglichst wenig Benzol verbrannt wurde, und der ferner erlaubt, eine wäßrige 15—20%ige Salzsäure zu oxydieren, wie sie bei der Verseifung des Chlorbenzols anfällt.

Ein hierfür entwickelter Katalysator besteht aus aktivem Aluminiumhydroxyd in Vereinigung mit Kupfersalzen. Leitet man über einen solchen Katalysator bei 220—250° Salzsäure und Luft, so erhält man Chlor nur in analytisch gerade nachweisbaren Spuren. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Benzol entsteht jedoch bei gutem Umsatz Chlorbenzol. Diese zunächst überraschende Tatsache wird durch die weitere Beobachtung erklärlich, daß Cuprichlorid mit Benzol bei 250° unter Übergang in Cuprochlorid Chlorbenzol liefert. Cuprochlorid bildet seinerseits bei 250° mit Luft und Salzsäure Cuprichlorid zurück. Es liegt also hier eine klar übersehbare katalytische Reaktion vor. Diese ist stark exotherm. Sie muß unter Wärmeabführung erfolgen, da Temperatursteigerung schnell in ein Gebiet führt, in dem die konkurrierende Reaktion der Benzolverbrennung die bevorzugte ist.

Die Ausnützung der Salzsäure nach dem Verfahren der 1. Stufe kann leicht bis 99,5% getrieben werden. Abb. 1 gibt den Zusammenhang zwischen Ausnützung der Salzsäure, Temperatur und Belastung des Katalysators, letztere ausgedrückt in Gramm Chlorbenzol pro Liter Katalysator und Stunde.

I. 90 g/l/h, III. 75 g/l/h, II. 50 g/l/h.

Praktisch begnügt man sich mit einer Ausnützung der Salzsäure von ~98%, da unter dieser Bedingung die Verbrennung unter 0,2% des durchgesetzten Benzols bleibt.

Außer Chlorbenzol entstehen bei der Reaktion als Nebenprodukte höher chlorierte Benzole, deren Menge sich nach dem Umsatz richtet. Mit steigenden Mengen im Reaktionsgemisch vorhandenen Chlorbenzols steigt natürlich die Wahrscheinlichkeit der Chlorierung dieser Substanz. Die umgesetzte Benzolmenge kann in der 1. Stufe Werte bis zu 50% erreichen. Da die untere wirt-

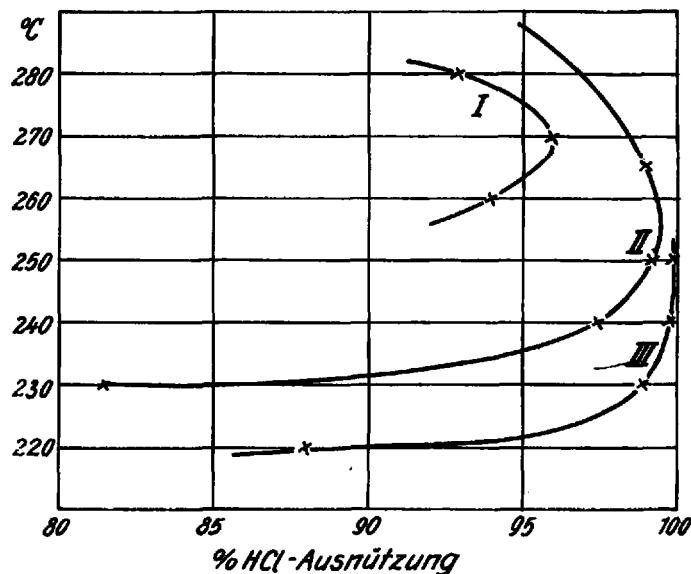


Abb. 1.

schaftliche Grenze bei einem Umsatz von ~7% liegt, hat man es in der Hand, sich den Erfordernissen des Marktes anzupassen. Den größten Anteil der mehr als 1 Chlor enthaltenden Produkte liefert das Dichlorbenzol, das aus einem Gemisch der Isomeren besteht. Hierin herrscht das p-Dichlorbenzol mit ~70% vor; es wird als Schädlingsbekämpfungsmittel verwendet, während das in ~30% anfallende o-Dichlorbenzol ein Lösungsmittel mit hoher Lösungsfähigkeit darstellt. Auch Tri-, Tetra-, Penta- und Hexa-Chlorbenzol entstehen in einer dem Massenwirkungsgesetz entsprechenden geringen Menge.

### Arbeitsweise.

Benzol, Salzsäure und Luft werden auf die Reaktionstemperatur gebracht (s. a. in Abb. 2) und über den Katalysator b geleitet. Aus dem Gemisch mit überschüssigem Benzol, Stickstoff und überschüssigem Sauerstoff werden die Chlor enthaltenden Produkte zusammen mit den nicht umgesetzten ~2% Salzsäure in einer salzsäureförmigen Raschig-Ringen gefüllten Kolonne c abgetrennt. Überschüssiges Benzol wird kondensiert und nach G geleitet. Das in den Gasen noch enthaltene Benzol wird in einer kontinuierlichen Waschvorrichtung wiedergewonnen.

Die Verseifung des Chlorbenzols zu Phenol und Salzsäure findet bei 450—500° statt. Chlorbenzol und ein Überschuß an Wasserdampf werden auf diese Temperatur erhitzt (A) und durch einen Kontaktöfen B geschickt. Gute Katalysatoren geben bei 8—15% Umsatz 85—95% Ausbeute an Phenol. Bei einem Umsatz über 15% sinkt i. allg. die Phenolausbeute schnell ab. Die den Kontaktöfen verlassenden

Dämpfe enthalten Phenol, Chlorwasserstoff und den Überschuß an Chlorbenzol und an Wasser. Es ist leicht zu übersehen, daß die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens entscheidend davon abhängt, ob es gelingt, die 85—92% nicht umgesetztes Chlorbenzol zusammen mit dem Überschuß an Wasser in Dampfform zu belassen oder ob eine Gewinnung der Reaktionsprodukte nur aus dem Kondensat der Gesamtdämpfe möglich ist. Um eine gegebene Menge Chlorbenzol restlos in Phenol umzuwandeln, ist im letzten Falle ein 7—12maliges Kondensieren und Wiederverdampfen nötig. Es ist gelungen, die Reaktionsprodukte Salzsäure und Phenol auf physikalischem Weg zu gewinnen ohne Kondensation der überschüssigen Chlorbenzol- und Wasserdämpfe.

Die aus dem Kontaktrohr der 2. Stufe (B) kommenden Dämpfe gelangen über einen Wärmeaustauscher C in eine säurefeste, mit *Raschig*-Ringen gefüllte Kolonne D, die mit so viel Wasser berieselt wird, als zur Bildung des Gleichgewichts zwischen flüssiger, wäßriger Salzsäure und den in die Kolonne eintretenden Dämpfen ausreicht. Näheres über konstant siedende Gemische im System  $H_2O$ , HCl, Chlorbenzol, Phenol kann einer früheren Veröffentlichung entnommen werden<sup>1)</sup>. Gleichzeitig wird hier der in Reaktion getretene Anteil an Chlorbenzol und Wasser ersetzt. Die am Kopf dieser Kolonne aus-

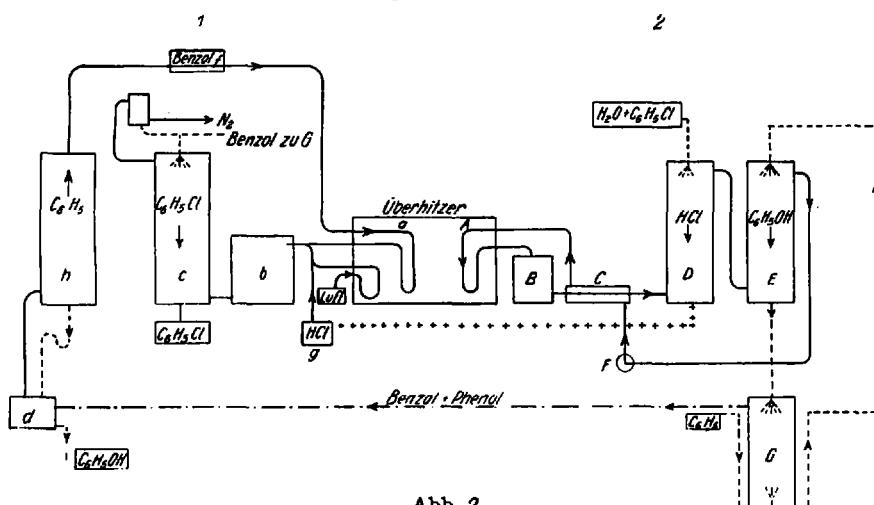


Abb. 2.

tretenden salzsäurefreien Dämpfe enthalten noch nahezu das gesamte Phenol. Dieses wird den Dämpfen in einer weiteren mit *Raschig*-Ringen gefüllten Kolonne E durch Berieseln mit viel Wasser entzogen. Chlorbenzol- und Wasserdampf gehen über das den Kreislauf bewirkende Gebläse F, den Wärmeaustauscher C, das Überhitzersystem A in den Kontaktöfen B zurück. Die in der Kolonne D anfallende Salzsäure wird von Phenol befreit und fließt dem Verdampfer der 1. Stufe g zu, um erneut den Kreislauf über Chorbenzol anzutreten. Hier wird auch die Salzsäure ergänzt, die mit den mehr als 1 Chlor enthaltenden Produkten aus dem Kreislauf genommen wird. Am Fuß der Kolonne E fließt eine wäßrige Phenollösung ab. Dieser wird das Phenol in einer mit *Raschig*-Ringen gefüllten Gegenstromkolonne G mit Benzol entzogen. Das phenolfreie Wasser kehrt im Kreislauf zum Kopf der Kolonne E zurück. Aus dem phenolhaltigen Benzol wird das Benzol in der Kolonne h abdestilliert und tritt dampfförmig über die Leitung f in die 1. Stufe ein.

Das aus dem Verdampfer d ablaufende Rohphenol hat einen Erstarrungspunkt von  $\sim 39^\circ$ . Eine Destillation trennt die in Mengen bis 1% enthaltenen Nebenprodukte (Diphenyläther, Oxydiphenyl, Chlordiphenyl usw.) ab. Das Endprodukt hat einen Erstarrungspunkt von  $40,80^\circ$ .

Die mit einer Laboratoriumsapparatur von 1 kg/Tag erhaltenen Ergebnisse wurden in den Jahren 1933 und 1934 auf eine Versuchsanlage von 4,5—5 t Tagesleistung übertragen. Die Verarbeitung von wässriger Salzsäure gehört sowohl in der flüssigen, als auch in der Dampfphase zu den von Chemikern und Ingenieuren gern gemiedenen Operationen. Es gelang aber trotzdem in verhältnismäßig

kurzer Zeit, die bei Übertragung vom Laboratoriums- in den technischen Maßstab — zumal bei einem Verhältnis von 1:5000 — immer und überall auftretenden Schwierigkeiten zu beheben. An letzteren hat es, von der Verdampfung wäßriger Salzsäure ganz abgesehen, insbes. deshalb nicht gefehlt, weil in manchen Apparaten neben der flüssigen, wäßrigen Salzsäure bei einer Temperatur von 90—100° gleichzeitig flüssiges Chlorbenzol und Phenol vorhanden sind und hierdurch die korrodierenden Eigenschaften der Salzsäure vervielfacht werden. Es war trotzdem nicht nötig, vom Eisen als dem billigsten Werkstoff abzugehen. Der Überhitzer erfordert eine Sonderlegierung, während nahezu alle anderen Apparate aus Eisen — teilweise mit geschützter Oberfläche — hergestellt werden konnten.

An Hand der Produktionsziffern läßt sich die Entwicklung und Vervollkommenung der Anlage erkennen (s. Abb. 3).

Im Zuge der Verbesserung war es auch möglich, von der Unterteilung der Chlorbenzol-Erzeugung in 4 Kontaktöfen abzugehen und die Tagesleistung von ~ 8 t Chlorbenzol in einem vergrößerten Ofen zu gewinnen.

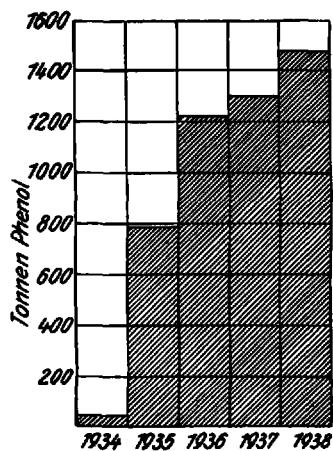


Abb. 3.

Wenn bei dem Bau der Versuchsanlage mit einer Stillstands- und Überholungszeit von 3 Monaten im Jahr gerechnet wurde, so konnte diese Frist mit fortschreitender Entwicklung auf weniger als 2 Monate eingeschränkt werden. Eine weitere Verminderung auf 1 Monat wird in der Versuchsanlage sehr wahrscheinlich, in einer unter Verwertung der bisherigen Erfahrungen erstellten Großanlage sicher erreicht werden. Die Sollzahlen der Produktion in der Versuchsanlage wurden 1937 erreicht und im Jahre 1938 überschritten. Sie werden nach den bis jetzt vorhandenen Ergebnissen 1939 eine noch weitere Überschreitung erfahren.

Im Laboratorium wurde zur Herstellung von 1 kg Phenol 1 kg Benzol verbraucht. Dieses Ergebnis konnte in der Versuchsanlage bis jetzt noch nicht erreicht werden, da aus apparativen Gründen die Benzoldampfverluste bis jetzt nicht auf das bei Tankanlagen mit Spezialvorrichtungen gegen Verdunstungsverluste (Ausgleichtank, Absorption an aktive Kohle usw.) übliche Maß eingeengt werden konnten. Nach Ausschaltung dieser nicht im Verfahren selbst begründeten und daher vermeidlichen Benzolverluste kann mit einem Verhältnis von hergestelltem Phenol zu angewandtem Benzol wie 1 zu 1,15 gerechnet werden, wobei von der letzten Zahl der Benzolwert, der den anfallenden Nebenprodukten entspricht, abgezogen werden muß. Die Reparatur- und Unterhaltungskosten liegen seit Erreichen der Sollzahlen der Produktion in der bei chemischen Anlagen ähnlicher Größe üblichen Höhe.

In den Vereinigten Staaten wird zurzeit eine Anlage zur Herstellung von Phenol nach dem *Raschig*-Verfahren mit einer Tagesleistung von 20 t erbaut. [A. 65.]

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 47, 11 [1934].