

## I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z.12454.

Ludwigshafen/Rh., den 25. November 1940. J/F.

*H. Kowald Kopie 27/11/40*  
*in Hand*

Verfahren zur Herstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Es ist bekannt, dass man aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Zinkchlorid, Phosphorpentoxyd, Schwefelsäure oder auch aktivierten Aluminiumsilikaten mit Methanol oder Dimethyläther und auch mit Olefinen oder Olefine abgebenden Verbindungen, wie mit von Methanol verschiedenen Alkoholen oder mit von Dimethyläther verschiedenen Äthern oder mit Estern, alkylieren kann. Man hat auch bereits Phosphorsäure, gegebenenfalls zusammen mit Pyrophosphorsäure, in flüssiger Form oder auf Träger (wie Aktivkohle oder silikatische Träger) aufgebracht für diesen Zweck vorgeschlagen.

Diese Katalysatoren haben aber neben anderen Nachteilen, wie in vielen Fällen starker Korrosion und oft auch geringer Wirksamkeit, eine verhältnismässig kurze Lebensdauer, so dass zur Erneuerung des Katalysators der Betrieb häufig unterbrochen werden muss.

Es wurde nun gefunden, dass man die Alkylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Methanol oder Dimethyläther und auch mit Olefinen oder Olefine abgebenden Verbindungen sehr vor-

teilhaft durchführen kann, wenn man Katalysatoren verwendet, die durch Mischen von 5 bis 40 % Kieselgur mit 5 bis 30 % Zinkoxyd und 55 bis 90 % Phosphorsäure und Trocknen des erhaltenen Gemisches bei 130 bis 500° bis zur Verfestigung hergestellt wurden. Die Trocknung kann in Gegenwart zusätzlicher reduzierender Metalle geschehen, wie im Patent ..... (Anmeldung I 68 066 IVb/12g) beschrieben.

Als aromatische Kohlenwasserstoffe, die nach der Erfindung alkyliert werden können, kommen besonders Benzol und Naphthalin und deren Homologe in Betracht.

Die genannten Katalysatoren haben eine wesentlich längere Lebensdauer als die bisher für diese Umsetzungen verwendeten. Ausserdem können sie, wenn nach längerer Zeit die Wirksamkeit abzunehmen beginnt, in einfacher Weise durch Wasserdampfbehandlung bei erhöhter Temperatur wiederbelebt werden. Bemerkenswert ist, dass die Katalysatoren sehr lange auf dem Spitzenwert ihrer Wirksamkeit bleiben, während bei anderen Katalysatoren die Wirksamkeit sehr rasch von dem Spitzenwert auf einen wesentlich geringeren Wert fällt.

Das Verfahren wird zweckmässig in einem eisernen Druckofen bei Temperaturen von 300 bis 500°, vorteilhaft 350 bis 450°, und Drucken von 30 bis 1000 at, vorzugsweise 100 bis 300 at, durchgeführt. Die Durchsatzgeschwindigkeit kann stündlich 0,1 bis 1,5 (am besten 1) Liter je Liter Katalysator betragen. Das dampfförmige Gemisch der aromatischen Kohlenwasserstoffe einer-

seits und der das Alkyl liefernden Umsetzungsteilnehmer andererseits kann von unten oder von oben durch den Ofen geleitet werden. Besonders vorteilhaft wirken die Katalysatoren, wenn dafür gesorgt wird, dass das dampfförmige Gemisch der umzusetzenden Stoffe einen gewissen Wasserdampfpartialdruck aufweist. Bei Verwendung von Alkoholen und Äthern wird dieser durch die Umsetzung selbst erzeugt. Bei Benutzung von Olefinen allein wird zweckmässig Wasser zugegeben. Besondere Vorteile, insbesondere hinsichtlich der Lebensdauer des Katalysators, ergeben sich, wenn man die Strömungsrichtung der umzusetzenden Stoffe nach kurzen zeitlichen Abständen, z.B. jeden Tag, wechselt. Die Umsetzungsprodukte werden durch Destillation aufgearbeitet. Die alkylierten Anteile können, gegebenenfalls nach einer Nachhydrierung und mit den nicht umgesetzten Anteilen der Ausgangsstoffe oder ohne sie, insbesondere als hochklopfeste Treibstoffe verwendet werden.

Zur Umsetzung von Benzol mit Methanol oder Dimethyläther arbeitet man im allgemeinen 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, und hält dabei in der Regel eine Durchsatzgeschwindigkeit von stündlich 0,1 bis 0,5 Liter, vorzugsweise von 0,25 bis 0,3 Liter, Ausgangsgemisch je Liter Katalysator ein. Man verwendet zweckmässig ein Gemisch mit überschüssigem Benzol, z.B. ein solches, das Benzol und Methanol im Molverhältnis 4 : 1, oder ein solches, das Benzol und Dimethyläther im Molverhältnis 8 : 1

enthält. Während die bisher verwendeten Katalysatoren bei dieser Umsetzung zu einer Ausbeute von nur etwa 10 % Toluol neben 2 % hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen führten, erhält man nach dem vorliegenden Verfahren 15 bis 17 % Toluol neben Spuren von Nebenprodukten.

Beispiel 1.

750 g Zinkoxyd werden mit 750 g Kieselgur und 330 ccm Wasser in einem Kneter gemischt. Zu der erhaltenen homogenen pastenartigen Masse lässt man 2,775 Liter Phosphorsäure von der Dichte 1,7 bei laufendem Kneter zufließen, wobei sich das Gemisch durch die stattfindende Umsetzung erwärmt. Man homogenisiert dann das Ganze noch 2 Minuten durch weiteres Rühren und lässt die erhaltene sahnartige Flüssigkeit auf Aluminiumbleche ab. Anschliessend erhitzt man die Flüssigkeit allmählich auf 300° und lässt sie dann noch 8 Stunden lang bei dieser Temperatur. Die dabei gebildete feste Masse wird nach Erkalten in Stücke gebrochen.

Über den so hergestellten Katalysator leitet man bei 200 at und einer Temperatur von 380 bis 400° ein dampfförmiges Gemisch von Benzol und höheren Alkoholen, deren mittleres Molekulargewicht 120 beträgt und die bei der Isobutylalkoholherstellung aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Druck als unerwünschte Nebenprodukte erhalten wurden, unter Einhalten einer Durchsatzgeschwindigkeit von stündlich 1 Liter je Liter Katalysator. Das Benzol wird dabei in einer solchen Menge angewandt, dass auf 2

Mol Benzol 1 Mol Alkohol kommen. Das dabei neben dem Umsetzungswasser gebildete Kohlenwasserstofföl besteht

- 1.) zu 60 % aus einer bis 130° siedenden Fraktion, die Olefine (C<sub>4</sub> bis C<sub>8</sub>) und Benzol enthält und wieder in die Umsetzung zurückgegeben wird,
- 2.) zu 30 % aus einer von 130 bis 200° siedenden Fraktion, die 80 bis 90 % Alkylbenzol und 10 bis 20 % Olefine (C<sub>9</sub> bis C<sub>11</sub>) enthält und nach dem Hydrieren ein aromatisches Benzin mit einer Oktanzahl von 110 bis 120 ergibt,
- 3.) zu 10 % aus einem über 200° siedenden Anteil, der aus höheren Alkylbenzolen besteht.

Der Katalysator zeigt nach 4 Wochen nur einen unwesentlichen Abfall seiner Wirksamkeit.

#### Beispiel 2.

Über einen aus 200 g Zinkoxyd, 200 g Kieselgur und 600g Phosphorsäure in ähnlicher Weise wie nach dem Beispiel 1 hergestellten Katalysator leitet man bei 390° und einem Druck von 200 at ein aus 300 Gewichtsteilen Benzol und 200 Gewichtsteilen Olefinen (C<sub>4</sub> bis C<sub>8</sub>) (Fraktion 1 der nach Beispiel 1 erhaltenen Produkte) neben 10 Gewichtsteilen Wasser bestehendes Dampfgemisch mit einer Durchsatzgeschwindigkeit von stündlich 0,5 Liter je Liter Katalysator. Das Umsetzungserzeugnis siedet zu 66 % bis 130°, zu 26 % zwischen 130 und 200° und zu 8 % über 200°. Der Katalysator arbeitet 4 Wochen lang ohne wesentliche Verminderung seiner Wirksamkeit.

Beispiel 3.

Es wird wie in Beispiel 2 gearbeitet. dem Unterschied, dass die Strömungsrichtung alle 24 Stunden gewechselt wird. Die Ausbeuten sind dieselben wie in Beispiel 2. Der Katalysator zeigt nach 6 Wochen noch keine Verminderung seiner Wirksamkeit.

Beispiel 4.

Über einen nach Beispiel 1 hergestellten Katalysator wird in einem eisernen Druckofen 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. Das durch Kühlen der aus dem Ofen austretenden Dämpfe gewonnene Kondensat besteht aus 5 % Wasser, 75 % Benzol, 17 % Toluol, 2 % Xylol, 0,5 % höhermethylierten Aromaten, 0,4 % Methanol und 0,1 % Dimethyläther. Nach etwa 5 Wochen beginnt die Wirksamkeit des Katalysators langsam geringer zu werden.

Patentansprüche.

- 1.) Verfahren zur katalytischen Alkylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Methanol, Dimethyläther oder Olefinen oder Olefine abgebenden Verbindungen bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, dass man Katalysatoren verwendet, die durch Mischen von 5 bis 40 % Kieselerde mit 5 bis 30 % Zinkoxyd und 55 bis 90 % Phosphorsäure und Trocknen des erhaltenen Gemisches bei 130 bis 500° bis zur Ver-

festigung hergestellt wurden.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als aromatischen Kohlenwasserstoff Benzol und als Alkylierungsmittel Methanol und bezw. oder Dimethyläther verwendet.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man nach kurzen zeitlichen Abständen die Strömungsrichtung der umzusetzenden Stoffe wechselt.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT