

Bericht über die Versuche zur Alkylbenzoldarstellung.

Aus Benzol und Olefinen lassen sich in Gegenwart von Aluminiumchlorid Alkylbenzole darstellen. Diese Reaktion sollte dazu herangezogen werden, um die Olefine unseres Gasols zusammen mit dem Benzol der Kokerei in Alkylbenzole umzuwandeln.

Um die Bedingungen unter denen die Reaktion verläuft zu finden, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt. Es kam dabei darauf an, bei einem möglichst kleinen Verbrauch von Aluminiumchlorid eine möglichst große Menge der ungesättigten Verbindungen des Gasols umzusetzen. Weiterhin sollte das Reaktionsprodukt einen möglichst hohen Prozentgehalt an Bestandteilen enthalten, die unter 180° sieden.

Aus der Literatur war bekannt, daß das Aluminiumchlorid bei der Entstehung des Alkylbenzols als Katalysator wirkt. Es war auch bekannt, daß das Aluminiumchlorid Molekülverbindungen bildet, die dann möglicherweise die Wirksamkeit des Aluminiumchlorides beeinträchtigen oder ganz aufheben. Zunächst mußte also festgestellt werden, in welcher Weise das Aluminiumchlorid beim Zusammentritt von Benzol und Gasol wirkt.

Wir konnten feststellen, daß die ungesättigten Verbindungen des Gasols von einer bestimmten Benzolmenge, die mit $AlCl_3$ versetzt ist, anfangs gut absorbiert werden. Die Absorption bleibt dann längere Zeit gut und sinkt dann sehr rasch auf Null (siehe Absorptionskurven; aus dem Vers. mit der Schottischen Waschflasche (Nr.7) ist ersichtlich, daß die Absorption sofort einsetzt, da hier die Lösung gleich mit Gasol gesättigt ist). Aus der Tatsache, daß bei weitem mehr Substanz umgesetzt wird als dem auf das Aluminiumchlorid berechneten stöchiometrischen Verhältnis entspricht, geht ohne weiteres hervor, daß auch bei der Umsetzung von Benzol mit den umgesetzten Bestandteilen des Gasols eine katalytische Reaktion vorliegt. Erheblich schwieriger war die Frage, wodurch diese katalytische Reaktion gehemmt wird und schließlich zum Stillstand kommt. Ohne Zweifel spielt der Einfluß der Feuchtigkeit dabei eine große Rolle - mit Chlorcalcium vorgetrocknetes Gasol wurde um ein Mehrfaches besser absorbiert als nicht vorgetrocknetes - er erklärt aber das Aufhören der Wirkung des Kontaktes nicht vollständig.

Aus der Tatsache, dass sich gegen Ende der Reaktion Polyalkylbenzole im Reaktionsprodukt anreichern, lässt sich das Aufhören der katalytischen Wirkung des Aluminiumchlorides nicht befriedigend erklären, denn Polyalkylbenzole lassen sich in Gegenwart von überschüssigem Benzol zu Monoalkylbenzolen abbauen. Die Anreicherung von Polyalkylbenzolen ist jedoch nicht nur eine Folge der natürlichen Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes in der Richtung des Hexaalkylbenzols. Denn wenn man schon gebrauchtes AlCl_3 mit neuem Benzol versetzt, so erfolgt trotzdem eine viel raschere Anreicherung an Polyalkylbenzolen als mit frischem AlCl_3 (Vers. 21, Block 4, 11). Erwärmt man das gebrauchte AlCl_3 in Benzol, leitet Salzsäure ein und dann erst Gasol, so ist die Polyalkylbenzolbildung nicht mehr so stark. Hohe Benzol- und Salzsäurekonzentration begünstigen also die Monoalkylbenzolbildung, wobei allerdings die Frage, welche Substanzen den Katalysator ungünstig beeinflussen und schließlich unwirksam machen noch offen bleibt.

Die theoretischen Voraussetzungen für die praktische Durchführung der Reaktion: Benzol + Olefine des Gasols $\xrightarrow{\text{AlCl}_3}$ Alkylbenzole sind an sich nicht ungünstig wenn man von reinen trockenen Substanzen ausgeht. Es werden dann für 10 g AlCl_3 etwa 500 Olefine absorbiert. Davon sind etwa 70 % als Monoalkylbenzol vorhanden. (Vers. 16 u. 20). Geht man aber von technischem Benzol aus, so kann man höchstens 200 g Olefine für 10 g AlCl_3 absorbieren (Vers. 36 u. 37). Bei reinem aber nur mit NaOH getrocknetem Benzol liegen die Verhältnisse ebenso (Vers. 28). Das Problem der Alkylbenzoldarstellung wird somit zu einem Problem der Reinigung und Trocknung von Benzol. Die Versuche 23, 36 u. 37 mit ihren niedrigen Zahlen für absorbiertes Olefin/10 g AlCl_3 zeigen, daß ein hoher Reinheitsgrad des Benzols erforderlich ist und Reinigungsmethoden durch Destillation mit Schwefelsäure oder mit Granosil nicht genügen.

Zusammenfassung der Versuche zur Alkylbenzolderstellung:

Vers. Nr.	Apparatur	Für 10 g Al Cl ₃ ungesättigtes Gasol g	% des durchgeleiteten Gasols s. absorbiert	% des ungesättigten Gasols in Produkte u. 180°	Bemerkungen
6	3 1 Rundkolben mit 2 Ansätzen.	102	27,3	25,6	
7	Schottische Waschfl.	310,9	35,0	49,7	
8	Durchflussapparatur	176	29	43,0	
9	Waschkolonne mit Heizbenzol	70	36	30,4	
10	Waschkolonne mit Zufuhr v. neuem Heizbenzol.	85	15	55,0	
11.	Horizontale Waschkolonne Gg-strom.	60	38	56,0	
13.	2 St. 3-1-Rundkolben Gegenstrom	77,1	10,4	54,0	
14.	Apparatur wie Vers. 6.	284	11,4	68,0	D. Gasol wurde m. Chlorcalcium getrocknet u. i. d. weiteren Vers. ebenfalls.
15.	" " Kieselgur	389,3	16,4	56,2	
16.	" " " ohne HCl	577,4	26,6	62,0	
17.	" " " mit HCl	381,4	23	53,0	
19.	" " " " "	261,6	27,3	31,6	Proben nach 34, 53 und 72 Stunden entnommen.
20.	" " " " "	425,8	21	36,8	
21.	" " " " "	201,3	20	25,5	Benzol abgezogen und neues eingesetzt wie 21, aber noch HCl ein-
22.	" " " " "	378,3	29,1	30,9	geleitet am Kontakt zu regenerieren.
23.	" " " " "	233,2	31,4	43,0	Vers. mit techn. Benzol das 8x m. H ₂ SO ₄ gewa. wurde.
28.	" " " " "	191,2	27,9	35,8	Reines feuchtes Benzol m. NaOH getrocknet.
34.	Kolonne mit HCl	135,6	17,8	45	Benzol und Gasol fließt durch eine Kolonne.
35.	" " "	96,3	19,4	38,6	
36.	Rundkolben m. Rührer	65	11,5	50,7	
37.	" " "	194	22	27,5	

Versuchsbeispiel:

In einen 3-l-Rundkolben wurde Aluminiumchlorid eingetragen, mit Benzol übergossen und Gasol eingeleitet. Durch lebhaftes Rühren wurde für gute Durchmischung gesorgt. Die Temperatur wurde auf 60° gehalten.

Das Aluminiumchlorid geht nach einiger Zeit in ein braunes Öl über und wirkt als Katalysator.

Nach einer bestimmten Versuchsdauer unterbrach man das Rühren, liess das Kontaktöl (AlCl_3 + Kohlenwasserstoff) absitzen und sog die obere Schicht ab. In dem braunen Kontaktöl wurde neues Benzol zugesetzt und das Gasoleinleiten unter Rühren fortgesetzt. Die obere Schicht wurde sofort abgetrennt und neues Benzol zugesetzt, als noch eine Wirkung des Katalysators zu bemerken war. Diese Wirkung des Katalysators besteht in der Anlagerung der ungesättigten Bestandteile des Gasols Propylen und Butylen an das Benzol und kann durch Analyse der aus dem Reaktionsgemisch austretenden Gase verfolgt werden. Das angewandte Gasol enthält neben 65% Propan und Butan, 35% Propylen und Butylen zu ungefähr gleichen Teilen.

Aufarbeitung:

Die oberen Schichten der einzelnen Versuche mit dem gleichen Kontaktöl wurden mit Wasser und Sodalösung gewaschen und destilliert. Sie enthalten neben verbrauchtem Benzol das Reaktionsgemisch, das ^{aus}Alkylbenzolen besteht. Das Benzol-Alkylbenzolgemisch wurde fraktioniert.

Die Fraktion bis	100°	wurde als Benzol gerechnet	0%	Seiten-
"	"	100 - 120°	"	Toluol " 14,5% kette.
"	"	120 - 140°	"	Xylol " 25,0% "
"	"	140 - 160°	"	Propylbenzol 33,0% "
"	"	160 - 180°	"	Butylbenzol 40,0 "
Der Rückstand über	180°	"	"	"Polyalkylbenzol " 50,0 "

Es war bei den Versuchen von Interesse, möglichst viel niedrig siedende (bis 180°) Benzolhomologe zu erhalten. Ebenso war es erwünscht, mit möglichst wenig AlCl_3 möglichst viel Gasol zur Umsetzung zu bringen.

Hügel