

290000705

*H. = Howard } Kopie 15/10  
Bunde }*

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen : O.Z.12 988

Ludwigshafen a.Rh., 15. September 1941.  
J/Zi.

Verfahren zur Herstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Zusatz zu Patent ... (Anmeldung I.68 284 IVd/120).

In dem Hauptpatent ... (Anmeldung I.68 284 IVd/120 vom 25. November 1940.) ist ein Verfahren zur katalytischen Alkylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Methanol, Dimethyläther oder Olefinen oder olefinabgebenden Verbindungen bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck beschrieben, bei dem 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.

Es wurde nun gefunden, dass man bei dieser Umsetzung noch wesentlich bessere Ergebnisse erhält, wenn man den genannten Katalysatoren natürliche oder künstliche Hydrosilikate, z.B. Bleicherde, Kaolin, synthetischen Montmorillonit usw., zufügt.

Man erhält hierbei Katalysatoren, die eine längere Lebensdauer und eine grössere Formfestigkeit haben und zur Bildung höherer Anteile der gewünschten aromatischen Kohlenwasserstoffe in dem Erzeugnis führen. Sie haben ausserdem ein kleineres Schüttgewicht und sind infolgedessen sehr sparsam im Gebrauch. Bei Verwendung von Methanol als Umsetzungsteilnehmer erzielt man mit ihnen eine Umsetzung von über 60 % der angewandten Methanolmenge.

Man verwendet die genannten natürlichen oder künstlichen Hydrosilikate im allgemeinen in Mengen bis zu 20 %, vorteilhaft nur bis zu 10 %, bezogen auf den fertigen Katalysator.

Als aromatische Kohlenwasserstoffe, die nach der Erfindung alkyliert werden können, kommen, wie nach dem Hauptpatent, besonders Benzol und Naphtalin und ihre Homologen in Betracht.

Das Verfahren wird ebenso wie das Verfahren nach dem Hauptpatent ... (Anmeldung I.68 284 IVd/120) 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 des aromatischen Kohlenwasserstoffs mit dem alkylierten Umsetzungsteilnehmer kann von unten oder von oben durch den Ofen geleitet werden. Besonders vorteilhaft wirken die Katalysatoren, wenn dafür gesorgt wird, dass das umzusetzende Gemisch 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 in kurzen Zeitabständen, z.B. täglich, wechselt. Die Umsetzungsprodukte werden durch Destillation aufgearbeitet. Die alkylierten Anteile können, gegebenenfalls nach einer Nachhydrierung, für sich oder zusammen mit den nicht umgesetzten Anteilen der Ausgangsstoffe, insbesondere als hochklopffeste 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 Drücken 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 Benzol und Dimethyläther im Molverhältnis 8:1 enthält. Während die nach dem Hauptpatent verwendeten Katalysator<sup>en</sup> zu einer Ausbeute von 15 bis 17 % Toluol neben Spuren von Nebenprodukten führen, erhält man mit den Katalysatoren nach der vorliegenden Erfindung 17 bis 19 % Toluol.

#### Beispiel 1.

240-Gewichtsteile Zinkoxyd werden mit 585 Gewichtsteilen Kieselgur, 60 Gewichtsteilen Bleicherde und 330 Gewichtsteilen Wasser in einem Knetter gemischt. Zu der erhaltenen homogenen pastenartigen Masse lässt man 2490 Gewichtsteile 85 %iger Phosphorsäure bei laufendem Knetter 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 belässt sie dann 8 Stunden lang bei dieser Temperatur. Die dabei gebildete feste Masse wird nach dem Erkalten in Stücke gebrochen.

Über den so hergestellten und in einem eisernen Druckofen angeordneten Katalysator leitet man <sup>dann</sup> bei 35 at und 330° von oben nach

12 988

- 4 -

unten ein Dampfgemisch, das 4 Mol Benzol auf 1 Mol Methanol enthält, mit einer stündlichen Durchsatzgeschwindigkeit von 0,25 Liter je Liter Katalysator. Das durch Kühlen der aus dem Ofen austretenden Dämpfe gewonnene Kondensat besteht aus 5 % Wasser, 72 % Benzol, 20,1 % Toluol, 2 % Xylol, 0,5 % höhermethylierten Aromaten, 0,3 % Methanol und 0,1 % Dimethyläther.

Der Katalysator zeigt nach 10 Wochen ununterbrochener Benutzung nur einen unwesentlichen Abfall seiner Wirksamkeit.

#### Beispiel 2.

Über einen nach Beispiel 1 hergestellten Katalysator wird unter den dort angegebenen Arbeitsbedingungen ein Dampfgemisch geleitet, das 8 Mol Benzol auf 1 Mol Dimethyläther enthält. Das durch Kühlen der aus dem Ofen austretenden Dämpfe gewonnene Kondensat besteht aus 5 % Wasser, 73 % Benzol, 18,4 % Toluol, 2 % Xylol, 1 % höhermethylierten Aromaten und 0,6 % Dimethyläther.

Der Katalysator zeigt nach 10 Wochen ununterbrochener Benutzung nur einen unwesentlichen Abfall seiner Wirksamkeit.

#### Beispiel 3.

Über einen aus 525 Gewichtsteilen Zinkoxyd, 525 Gewichtsteilen Kieselgur, 120 Gewichtsteilen Bleicherde und 2293 Gewichtsteilen 85 %iger Phosphorsäure in gleicher Weise wie nach Beispiel 1 hergestellten Katalysator leitet man bei 100 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 Nebenprodukte erhalten wurden, unter Einhalten einer Durchsatzgeschwindigkeit von stündlich 1 Liter je Liter Katalysator. Das Benzol

12 988

- 5 -

wird dabei in einer solchen Menge angewandt, dass auf 2 Mol Benzol 1 Mol Alkohol kommt. Das dabei neben dem Umsetzungswasser gebildete Kohlenwasserstofföl besteht

- 1) zu 59 % 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 Sättigung der Olefine durch schonende Hydrierung 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 10 Wochen ununterbrochener Benutzung nur einen unwesentlichen Abfall seiner Wirksamkeit.

#### Patentanspruch.

Verfahren zur katalytischen Alkylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Methanol, Dimethyläther oder Olefinen oder Olefine abgebenden Verbindungen nach Patent ..... (Anmeldung I.68 284 IVd/120) bei erhöhter Temperatur, unter erhöhtem Druck und in Gegenwart von Katalysatoren, 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, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoren einen weiteren Zusatz von natürlichen oder künstlichen Hydrosilikaten enthalten.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT