

20. März 1942.

Herren Professor M a r t i n
Direktor Dr. H a g e m a n n

Betrifft: Halbtechnische Versuche zur Gewinnung von Alkylbenzol
aus Benzol und Rührgasol.

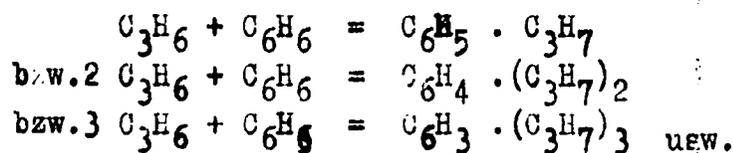
Im folgenden soll über halbtechnische Versuche zur Herstellung von Alkylbenzol aus Rührgasol und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ bzw. konz. Schwefelsäure als Katalysatoren berichtet werden, die im Sommer 1936 im Anschluß an halbtechnische Versuche zur Gewinnung von Äthylbenzol aus Äthylenhaltigen Gasen und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ als Katalysator durchgeführt wurden. Die Versuche zur Herstellung von Alkylbenzol mußten Ende Sommer 1936 abgebrochen werden, da Arbeiten, die im Zusammenhang mit der Entwicklung des Schmierölverfahrens standen, vordringlicher wurden. Ein abschließendes Ergebnis liegt daher noch nicht vor.

A. In der Literatur beschriebene Versuche.

Die Anlagerung von Propylen und Butylen an Benzol ist im wesentlichen von V.N. Ipatieff und seinen Mitarbeitern (U.O.P.C.) untersucht und beschrieben worden. Von den Veröffentlichungen in der Literatur ist die Arbeit über "Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf die Reaktion zwischen Olefinen und Benzol" im Journ. Americ. Chem. Soc., Juni 1935, S. 919, besonders wichtig. Es wird dort gesagt, daß mit konz. Schwefelsäure als Kontakt eine Anlagerung von Äthylen an Benzol nicht durchführbar ist. Für den Reaktionsablauf zwischen Propylen und Benzol ist die Konzentration der Säure entscheidend. Bei 96%iger Säure tritt vornehmlich die Alkylierung ein, bei 80%iger Säure tritt wird die Hälfte des Propylens zur Alkylierung, die andere Hälfte zur Bildung von Propylsulfat (Isopropylalkohol) verbraucht. Ähnliche Verhältnisse gelten für die Reaktion zwi-

9108

schen iso-Butylen und Benzol. Auch hier ist für die Alkylierung eine 96%ige Säure notwendig, bei 80%iger Säure polymerisiert das Butylen, bei 70%iger Säure tritt Esterbildung ein. Als Reaktionsprodukte der Alkylierung werden für die Reaktion zwischen C_3H_6 und Benzol Mono-, Di-, Tri- und Tetra-iso-Propylbenzole entsprechend den Gleichungen



genannt. Bei der Alkylierung von Benzol mit $i-C_4H_8$ sollen Mono-, Di- und Tri-tert.-Butylbenzole entstehen.

Zur Orientierung über die Siededaten der bei der Alkylierung von Benzol mit C_2H_4 , C_3H_6 und C_4H_8 möglicherweise anfallenden Produkte dient die Zusammenstellung der Tabelle 1.

Die Ergebnisse der bei der Verwendung von 96%iger Schwefelsäure durchgeführten Versuche von Ipatieff sind in der folgenden Übersicht, auf deutsche Maßeinheiten umgerechnet, mit Versuchsergebnissen verglichen, die einer ebenfalls im Juniheft 1936 des Journ. Americ. Chem. Soc. erschienenen Arbeit von H.L. Wunderly, F.J. Sowa und J.A. Nieuwland über "Die Olefin-Benzol-Kondensation mit Schwefelsäure" entnommen sind. Alle Versuche wurden im Laboratoriumsmaßstab in 1 - 2 Liter - Rührgefäßen (nicht kontinuierlich) durchgeführt.

	<u>Ipatieff</u>			<u>Wunderly</u>
	C_3H_6	C_3H_6	$i-C_4H_8$	C_3H_6
Gas				
Kontakt	96%ige	Schwefelsäure		96%ig. Schwefels.
Temp.	10°	10°	10°	3°
cm ³ C_6H_6 pro 1 l Gas	3,5	6,4	3,3	4,9
cm ³ H_2SO_4 pro 1 cm ³ C_6H_6	0,5	0,3	0,5	0,2
cm ³ H_2SO_4 pro 1 l Gas	1,8	1,6	1,7	1,2
<hr/>				
Das Produkt enthält				
Monoalkylbenzol	40 %	85 %	7 %	59 %
Di- "	42 %	13 %	84 %	35 %
Tri-u. höhere "	18 %	2 %	9 %	6 %

Interessant ist vor allem die Tatsache, daß bei dem Versuch mit $i\text{-C}_4\text{H}_8$ im Gegensatz zu den C_3H_6 -Versuchen überwiegend das Di-tert.-Butylbenzol gebildet wird, das bei einem Schmelzpunkt von 77°C als fester Körper ausfällt.

Im Gegensatz zu den obengenannten Literaturstellen behandelt das A.P. 1 994 249 (Erfinder V. Ipatieff und A.V. Groöse UOPC) die Umsetzung von verdünntem Propylen, wie es z.B. in Crackgasen vorliegt. Im Beispiel ist ein Gas mit 14 % C_3H_6 -Gehalt angegeben, das bei einer Temperatur unter 40°C in einem Rührtopf in Kontakt mit konz. Schwefelsäure und Benzol gebracht wird. Pro 1 l Benzol werden 0,1 l Schwefelsäure verwendet. Über die Zusammensetzung der Produkte ist nichts gesagt. In der Beschreibung wird erwähnt, daß man statt konz. Schwefelsäure auch AlCl_3 als Katalysator für die Umsetzung von C_3H_6 mit Benzol benutzen kann.

Weitere amerikanische Patente von Ipatieff beschreiben die Reaktion zwischen C_3H_6 und C_4H_8 mit Benzol in Gegenwart von Phosphorsäure bzw. Phosphorsäure-Schwefelsäure-Mischkontakten. Im A.P. 2 005 861 z.B. wird ein Beispiel für die Umsetzung von $i\text{-C}_4\text{H}_8$ mit Benzol mit 100%iger Phosphorsäure angeführt. Die Reaktionstemperatur beträgt 60° . Für 1 l Benzol werden 0,5 l 100%ige Phosphorsäure verwendet. Das erhaltene Produkt besteht praktisch zu 100 % aus der Monoform.

Das A.P. 2 006 695 beansprucht die Verwendung von Phosphorsäure-Schwefelsäure-Mischkontakten. Es wird dort gesagt, daß bei Gasgemischen, die reich an Isoolefinen sind, die konz. Schwefelsäure im Gegensatz zur Phosphorsäure ein zu energischer Kontakt ist und zu Polymerisationen und Bildung hochsiedender Produkte Anlaß gibt. Bei solchen Gasgemischen soll daher ein Kontakt mit möglichst hohem Phosphorsäuregehalt verwendet werden. Bei Gasgemischen aber, die reich an n-Olefinen sind, soll zur Beschleunigung der Reaktion der Schwefelsäureanteil des Mischkontaktes vermehrt werden. In dem Beispiel ist dargelegt, daß bei Verwendung von $n\text{-C}_4\text{H}_8$ z.B. ein günstigstes Mischverhältnis von 60 % Phosphorsäure und 40 % Schwefelsäure besteht. Dann enthält das Reaktionsprodukt etwa 80 % Mono- und 20 % Di-Alkylbenzol.

Bei Verwendung eines reinen Schwefelsäurekontaktes soll dagegen nur etwa 10 % Mono- neben 90 % Di-Alkylbenzol entstehen. Das ist ein ähnliches Ergebnis wie es in der Tabelle auf Seite 2 für den Fall des $i-C_4H_8$ angeführt ist.

Zum Schluß sei noch auf das A.P. 2 018 065 verwiesen, in dem die Umsetzung von verdünntem C_3H_6 und C_4H_8 aus Crackgasen mit Benzol in Gegenwart fest angeordneter, aus Phosphorsäure und Kieselgur hergestellter fester Kontakte in Dampfphase beschrieben wird. So soll z.B. ein 18 % C_3H_6 und 7 % C_4H_8 enthaltendes Gas, zusammen mit ebenfalls auf 260° vorgewärmtem Benzol bei 3 - 5 at_g von oben nach unten durch einen zylindrischen Ofen, der mit einem aus 64 % P_2O_5 und 27 % SiO_2 bestehendem Kontakt gefüllt ist geleitet werden. Dabei sollen nur 0,8 l Benzol pro 1 m³ Gas verwendet werden. Das unten anfallende Flüssigprodukt soll etwa 75 % Mono- und 25 % Di-Alkylbenzole enthalten.

B. Eigene Versuche.

Bei der Mehrzahl der in unserer halbtechnischen Versuchsanlage durchgeführten Versuche wurde im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen Verfahren $AlCl_3$ als Katalysator benutzt. Vergleichsresultate aus der Literatur liegen hier unseres Wissens nicht vor. Die Verwendung von $AlCl_3$ bei unseren Versuchen zur Herstellung von Alkylbenzol aus Benzol und Ruhrgasol ergab sich deshalb, weil die Versuche im direkten Anschluß an mit $AlCl_3$ -Kontakt ausgeführte Alkylbenzolversuche durchgeführt wurden, für die auch in der Literatur $AlCl_3$ als Kontakt angegeben ist. Mit Schwefelsäurekontakt wurde von uns nur ein Versuch, mit Phosphorsäurekontakt kein Versuch durchgeführt.

I. Beschreibung der Apparatur.

Der wesentlichste Teil unserer kontinuierlich arbeitenden Versuchsapparatur ist in Abb.1 schematisch dargestellt. In einen Rührtopf von 400 mm lichtigem Durchmesser und 600 mm Höhe mit Rührwerk mit ca. 300 Umdrehungen pro Minute, Wasser-

bzw. Dampfmantel, Einfüllstutzen für AlCl_3 , Eintrittsrohren für Gas und Benzol und Überlauf für das teilweise umgesetzte Produkt werden 60 l Benzol und 1000 g AlCl_3 zur Bildung des Kontaktöles eingefüllt. Dann wird der Gaseintritt auf 1 - 2 m^3/h , der Benzol-zulauf auf 5 - 10 l/h einreguliert. In gewissen Zeitabständen wird frisches AlCl_3 nachgefüllt, z.B. 200 g alle 4 Stunden. Dabei ist auf sorgfältigste Trockenhaltung des AlCl_3 zu achten. Das mehr oder weniger olefinfreie Endgas verläßt über einen Rücklaufkühler die Apparatur. Das umgesetzte Produkt, im folgenden kurz mit "Ablaufbenzol" bezeichnet, wird nach dem Überlauf zunächst in einem Syphon von mitgerissenem Kontaktöl befreit und gelangt dann in einen größeren Sammelbehälter, der zugleich als Entgaser dient. Das im Syphon abgeschiedene Kontaktöl wird von Zeit zu Zeit wieder in den Rührtopf zurückgegeben. Die Reaktionstemperatur wird auf 60°C gehalten. Die Umsetzung findet bei Normaldruck statt. Als Ausgangsgas dient Ruhrgasol, das, aus von außen geheizten Druckflaschen entspannt, nach einer Vortrocknung über eine Gasuhr in den Rührtopf eingeleitet wird. Zur Trocknung des Eintrittsgases benutzen wir zunächst eine Glykolwäsche, später wurde ein Chlorcalcium-Trockenturm verwendet. Der Wassergehalt des Gases soll unter 0,5 g Wasser pro m^3 liegen. Ebenso sorgfältig muß auch das Benzol vorgetrocknet werden. Dazu dient der in Abb.1 dargestellte Chlorcalcium-Trockenturm. Bei einigen Versuchen wurde eine kleine Menge trockenes HCl-Gas zusammen mit dem Eintrittsgas eingeleitet. Das HCl-Gas wird aus einer Druckflasche über einen Strömungsmesser entnommen. Zur Wiedergewinnung des Benzols aus dem Endgas dient eine Ölwäsche. Als Waschflüssigkeit kann die über 230° siedende Fraktion des "Ablaufbenzols" verwendet werden.

Die Aufarbeitung des "Ablaufbenzols" ist in Abb. 1 nicht dargestellt. Das Ablaufbenzol wird zunächst in einem etwa 1000 l fassenden, offenen Rührtopf bei langsamer Rührung mit Wasser zur Zersetzung der Kontaktölannteile behandelt und anschließend durch Sodabehandlung neutralisiert. In einer 1000 l - Blasendestillation mit Raschigkolonne wird sodann der unumge-

setzte Benzolanteil abdestilliert und in einer 150 l - Blasen-destillation mit Raschigkolonne der in der ersten Bestillationsblase anfallende Rückstand in die gewünschten Fraktionen zerlegt. Die Alkylbenzolfractionen werden zuletzt dann noch zur Verbesserung des Harztestes einer Behandlung mit konz. Schwefelsäure unterzogen. Das zurückgewonnene Benzol kann erneut eingesetzt werden.

II. Zeitlicher Verlauf der Umsetzung. Erlahmen der Kontaktaktivität. $AlCl_3$ -Verbrauch.

Als Ausgangsgas zur Herstellung von Alkylbenzol benutzten wir, wie schon oben erwähnt, Ruhrgasol. Dieses Gasgemisch enthielt 57 % - 74 %, bei den meisten Versuchen etwa 74 % Ungesättigte. Der Äthylenanteil betrug 2 - 2,5 %. Der Rest von 71 % - 72 % bestand wohl zum überwiegenden Anteil aus C_3H_6 . Leider konnten zur der damaligen Zeit exakte Kohlenwasserstoffanalysen in größerer Anzahl noch nicht durchgeführt werden. Auf Grund von einigen Analysen kann der Anteil der Butylene mit 10 - 20 % der $C_3H_6 + C_4H_8$ -Summe angegeben werden, so daß die wahrscheinliche Zusammensetzung des Eintrittsgases etwa so aussieht:

ca. 2 % C_2H_4
ca. 60 % C_3H_6
ca. 12 % C_4H_8

Der Rest besteht aus gesättigten Kohlenwasserstoffen neben geringen Anteilen CO_2 , CO und N_2 .

Zu Beginn eines neuen Versuches war bei frischem $AlCl_3$ -Kontakt die Umsetzung der C_3 - und C_4 -Olefine zunächst sehr gut. Sie betrug etwa 95 %. Die C_2 -Olefine dagegen wurden nur zu 10 - 30 % umgesetzt. Diese gute Umsetzung der C_3 - und C_4 -Olefine hielt jedoch nicht an, sondern bald früher, bald später traten, meist ziemlich plötzlich, Verschlechterungen der Umwandlung ein. Wurde der Versuch trotzdem weitergefahren,

so konnten andererseits auch wieder Aufbesserungen der Umsetzung beobachtet werden. Ein anschauliches Bild hiervon gibt Abb.2. Dort sind in Abhängigkeit von der Zeit die Gehalte an C_3 - plus C_4 -Olefinen im Endgas aufgetragen. Man erkennt, daß nach anfänglich guter Absorption plötzlich ein Durchbruch der Olefine ins Endgas und anschließend ein sehr unregelmäßiges Arbeiten einsetzt, wobei die Verbesserungen und Verschlechterungen offenbar zeitlich nicht mit der Zugabe von frischem $AlCl_3$ (200 g/4 h) zusammenhängen. Auch die Zugabe von größeren Mengen frischen Aluminiumchlorids hatte, wie aus der Abb. zu ersehen ist, nicht immer Erfolg, wenn auch manchmal dadurch eine Verbesserung der Umsetzung eintrat.

Nimmt man keine Rücksicht auf die Schwankungen in der Umsetzung, wie dies z.B. bei den Versuchen 1, 2 und 6 geschehen ist, so beträgt die mittlere Umsetzung der C_3 - und C_4 -Olefine nur 60 % - 70 %.

Daß dabei die durch Gasanalyse ermittelten Umsetzungs-schwankungen auch tatsächlichen Änderungen in der Menge der erhaltenen Alkylbenzole entsprechen, beweisen die Kurven der Abb.3, die Ergebnisse der Untersuchungen des "Ablaufbenzols" bei guter und schlechter Olefinabsorption darstellen.

Der Grund für die Schwankungen der Umsetzung kann noch nicht mit Sicherheit angegeben werden. Verschlechternd wirken in allen Fällen Feuchtigkeitsgehalte des Gases bzw. des Benzoles. Diese Einflüsse wurden aber ausgeschaltet und bilden daher nicht die Ursache der oben aufgeführten Schwankungen.

Es wurde vermutet, daß die Menge des zugegebenen $AlCl_3$ vielleicht einen Einfluß auf die Güte der Umsetzung hat. Doch zeigt z.B. Abb.4, in der die Versuche 5 und 6 verglichen sind, bei denen 50 g/4 Stunden bzw. 100 g/4 Stunden $AlCl_3$ zugegeben wurden, daß kein Unterschied in der Umsetzung besteht. Das beweist auch ebenso der Vergleich der Versuche 8 und 9 mit den Versuchen 17 und 20. Bei den beiden ersten Versuchen wurden 300 g $AlCl_3$ /4 Stunden, bei den beiden letzten Versuchen dagegen

nur 200 g AlCl_3 /8 Stunden zugegeben. Trotzdem ist die Absorption bei den Versuchen 17 und 20, wie die Tabelle 2 zeigt, noch besser. Andererseits zeigt der Verlauf der Umsetzung bei Versuch 14, bei dem keine kontinuierliche Zugabe von AlCl_3 mehr erfolgte, daß die Verschlechterung der Umsetzung hier doch schon nach verhältnismäßig kurzen Zeitintervallen einsetzt. Das mag allerdings bei Versuch 14, der, wie die Abb.5 darstellt, mit 500 g bzw. 300 g statt wie üblich mit 1000 g AlCl_3 angesetzt wurde, besonders bemerkbar sein, da hier die Verarmung des Umsetzungsraumes an Kontaktöl infolge der teilweisen Herauslösung des Kontaktöles durch das Ablaufbenzol prozentual mehr ausmacht. Es scheint daher richtig zu sein, doch eine kontinuierliche, wenn auch geringe Zugabe von frischem AlCl_3 , beispielsweise etwa 200 g/8 Stunden, im Verlauf des Versuches anzuwenden.

Eine Verbesserung der Umsetzung kann in allen Fällen durch Herausnahme des alten Kontaktöles und Weiterfahren mit frisch bereitetem Kontaktöl herbeigeführt werden, wie dies ja auch die Kurven der oben erwähnten Abb.5 und ebenso die Kurven der Abb.6 zeigen. Dabei kommt es allerdings zuweilen auch vor, daß trotz neuen Kontaktöles und trotz kontinuierlicher Zugabe von frischem AlCl_3 schon nach kurzer Zeit wieder eine Verschlechterung der Umsetzung eintritt. Ein besonders krasser Fall ist z.B. in Abb.6 dargestellt. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß vorläufig die Herausnahme des alten Kontaktes und das Weiterfahren mit frischem AlCl_3 die einzige Maßnahme ist, die garantiert eine Verbesserung der Olefinabsorption bewirkt.

Auch die Zugabe von HCl-Gas hat keinen Einfluß auf die Güte der Umsetzung. Das ist z.B. beim Vergleich der beiden in Abb.6 dargestellten Versuche, von denen der eine mit, der andere ohne HCl gefahren wurde, zu erkennen.

Eine besonders lang andauernde gute Umsetzung zeigte der Versuch 17. Er wurde nach 128 Stunden abgebrochen, obwohl die Olefinabsorption noch immer über 95 % betrug. Möglicherweise

hätte hier die im Vergleich zu den übrigen Versuchen große Benzolmenge - es wurden 10 l/h statt wie üblich 4 - 5 l/h pro m³ Gas durchgegeben - einen günstigen Einfluß haben können. Leider aber zeigte der Versuch 19, der unter denselben Bedingungen gefahren wurde, wieder eine sich häufig verschlechternde Absorption, ähnlich wie die der Versuche 8 und 9 in Abb.6.

Es muß also zusammenfassend gesagt werden, daß die Ursache der beobachteten Umsetzungsver schlechterungen noch nicht erkannt worden ist. Leider konnten, wie schon oben erwähnt, zu der damaligen Zeit exakte C₃-C₄-Trennungen in größerer Anzahl noch nicht ausgeführt werden, so daß der Einfluß einer vielleicht wechselnden Gasolzusammensetzung auf die Umsetzung nicht festgestellt werden konnte. Im Hinblick auf die im ersten Teil dieses Berichtes dargelegten Unterschiede, die z.B. bei der Verwendung von H₂SO₄-Kontakt für die Umsetzung von C₃H₆ und C₄H₈ bestehen (bei 1-C₄H₈ z.B. entsteht zu etwa 90 % das feste Di-tert.-Butylbenzol!), erscheint aber gerade dieser Punkt besonders wichtig. Auch andere störende, stärker ungesättigte Gasbestandteile wie Butadien, Acetylen, können an den Störungen beteiligt sein.

Es kann daher heute auch noch keine bindende Angabe über den tatsächlich erforderlichen AlCl₃-Verbrauch gemacht werden. Von den Zahlen der Tab.2 sind die der Versuche 1 - 6 nicht vergleichbar, weil bei diesen Versuchen keine Rücksicht auf die Güte der Umsetzung genommen wurde. Bei den Versuchen 8, 9, 12, 13 wurde bestimmt mehr AlCl₃ zugegeben als erforderlich ist. Der AlCl₃-Verbrauch bei Versuch 14 stellt aus oben dargelegten Gründen wohl einen Extremwert in der anderen Richtung dar (vgl. Abb.5). Die Versuche 15, 16 und 20 sind als Kurzversuche ebenfalls nicht streng bindend. Einzig der Versuch 17 dürfte ein annähernd Wichtiges Bild geben, wenn auch darin eine Willkür liegt, daß man dann gerade eine Versuchsperiode von 128 Std. als Zeitdauer für die Wirksamkeit einer Kontaktfüllung ansetzt. Besser würde man vielleicht Werte annehmen müssen, die zwischen den Werten der Versuche 17 und 14 liegen.

Dann würde man etwa 10 - 40 g AlCl_3 pro m^3 eingeleitetes Gas verwenden müssen. Mit 1 g AlCl_3 würde man etwa 80 - 200 g Gesamtalkylbenzol erzeugen können.

III. Zusammensetzung der anfallenden Flüssigprodukte.

Es bleibt allerdings zu prüfen, ob die vom Standpunkt der Olefinumsetzung zulässige Verringerung der AlCl_3 -Zugabe bis auf obige Werte ohne eine vielleicht wesentliche Verschlechterung der Zusammensetzung des anfallenden Flüssigproduktes bleibt. Als "Verschlechterung" der Zusammensetzung des Flüssigproduktes muß eine Erhöhung der über 200° siedenden Anteile, das ist eine Verschiebung der Reaktion von der Bildung der Mono- zu der der Di- und Tri-Produkte angesehen werden. Wie schon im ersten Teil dieses Berichtes bei der Besprechung der Literaturergebnisse dargestellt, entstehen nämlich neben den Mono-Produkten die Di- und Triprodukte, also neben Äthyl-, Propyl- und Butylbenzol auch Di- und Tri-Äthyl- bzw. Propyl- bzw. Butylbenzole. Über die Siededaten dieser verschiedenen Produkte gibt Tab. 1 Auskunft.

Leider liegen nun keine Siedeanalysen mit wahrer Siedepunktskurve von den damals erhaltenen Flüssigprodukten vor, so daß keine exakten Aussagen über die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte gemacht werden können. Es wurden lediglich Siedeanalysen mit der Widmer-Kolonnen durchgeführt und es kann daher auch nur eine angenäherte Analyse angegeben werden, etwa in dem Sinne, daß man die bis 100° siedenden Produkte als unumgewandeltes Benzol, die zwischen ~~145~~ 100 und 145° siedenden Anteile als Äthylbenzol, die zwischen 145 und 165° siedenden Anteile als Monopropylbenzole, die zwischen 165 und 200° (richtiger wäre vielleicht 165 und 190°) siedenden Anteile als Monobutylbenzole, die zwischen 200 und 230° siedenden Anteile als Dipropylbenzole bzw. n-Dibutylbenzol und die über 230° siedenden Anteile als Di- und Tri-Butyl- bzw. Tri-Propyl-Benzole bezeichnet. Die Di- und Tri-Äthylbenzole sind wegen des mengenmäßig geringen C_2H_4 -Anteiles im Eintrittsgas dabei vernachlässigt worden. Eine

†
derartige Aufteilung für die bei den verschiedenen Versuchen angefallenen Flüssigprodukte ist in Tab.2 zusammengestellt. Man sieht, daß das benzolfreie Produkt neben etwa 50 % Monoprodukten etwa 25 % von 200 - 230° und etwa 25 % über 230° siedende Produkte enthält.

Ein Vergleich der Versuche 8/9, 12/13 und 15/16 zeigt nun, daß ein Einfluß der Menge an zugesetztem $AlCl_3$ auf die Zusammensetzung der Alkylbenzole offenbar praktisch nicht besteht. Die Versuche hatten nämlich kontinuierliche $AlCl_3$ -Zugaben von 300 g/4 Stunden, 200 g/4 Stunden bzw. 100 g/4 Stunden. Bei angenähert gleicher Olefinumsetzung ist bei praktisch gleicher Benzolzulaufmenge ein Unterschied der Siedeanalysen, etwa in dem Sinne, daß bei geringerer $AlCl_3$ -Zugabe mehr höhersiedende Anteile entstanden, nicht vorhanden.

Der Versuch 17 dagegen hat bei kleiner $AlCl_3$ -Zugabe von 100 g/4 Stunden einen wesentlich erhöhten Anteil an Monoprodukten. Der Grund hierfür ist jedoch nicht in der $AlCl_3$ -Menge zu suchen.

Es ist klar, daß durch eine Erhöhung der Benzolzulaufmenge bei gleicher Gasbeaufschlagung die Bildung der Mono-Produkte und umgekehrt durch Erniedrigung der Benzolzulaufmenge die Bildung der Di- und Tri-Produkte vermehrt werden muß. Das beweisen auch schon die in der Tabelle auf Seite 2 zusammengestellten Versuchszahlen der Literaturangaben. Dort entstehen z.B.

bei einem Verhältn.v.	3,5	cm ³	$\frac{CH_4}{36}$	/ 1 l Gas	40 %	Monoprodukte,
"	"	"	"	4,9	"	"
"	"	"	"	6,4	"	" , u.
					85 %	"

Eine ähnliche Abhängigkeit, wie sie in diesen Beispielen für Versuche mit H_2SO_4 -Kontakt angegeben wurde, ergibt sich auch aus den Angaben der Tabelle 2. Ordnet man die Zahlen dieser Tabelle sinngemäß, wobei man die Versuche 1, 2 und 6 mit schlechter Olefinumsetzung nicht berücksichtigt, so erhält man folgendes Bild:

Vers.	l Ben- zgl pro m ³ G&B	% 100-145 (Äthylbenzol)	% 145-165 (Propylbenzol)	% 165-200 (Butylbenzol)	% 200-230	% über 230
14	3,6	2,9	29,6	10,9	26,9	30,0
15/16	4,0	2,0	33,6	10,2	27,9	26,3
12/13	4,1	2,6	33,9	10,7	22,8	30,0
8/9	5,4	2,4	38,6	11,4	21,2	26,4
17	10	2,4	59,6	8,5	20,1	9,4
20	12	2,0	61,4	9,3	16,4	10,9

Zu dieser Zusammenstellung ist zu bemerken, daß aus obengenannten Gründen den Zahlen für die Anteile der einzelnen Komponenten keine exakte Gültigkeit zukommt. Immerhin ist die Zunahme der Fraktion 145 - 165° und die Abnahme der beiden Fraktionen 200 - 230° und über 230° mit steigender Benzolmenge ganz klar zu erkennen. Während z.B. bei Versuch 14 43 % Mono- und 57 % Di- und Tri-Produkte entstanden, verschiebt sich dieses Verhältnis bei Versuch 20 auf 73 % Mono- und 27 % Di- und Tri-Produkte, wobei anscheinend sogar hauptsächlich eine Verminderung der über 230° siedenden Produkte eintritt, was aus weiter unten dargelegten Gründen besonders vorteilhaft ist.

Durch das Fehlen einer exakten Siedeanalyse ist es u.a. leider auch nicht möglich, festzustellen, ob bei der Reaktion des Propylens mit dem Benzol hauptsächlich n- oder iso-Propylbenzol entstanden ist. Die amerikanischen Veröffentlichungen geben bei Verwendung von H₂SO₄- und auch von H₃PO₄-Kontakten nur die Bildung von Isopropylbenzol an. Da die beiden Kohlenwasserstoffe eine Siededifferenz von nur 7° haben (152,5° iso-Propylbenzol, 159,5° n-Propylbenzol), so ist natürlich eine Aussage über ihr Mengenverhältnis auf Grund einer Widmeranalyse unmöglich. Immerhin ist es auffallend, daß z.B. bei den Versuchen 17 und 20 ca. 85 % der zwischen 145 und 165° siedenden Fraktion bei der Widmersiedeanalyse zwischen 145 und 155° und

nur 15 % zwischen 155 und 155° siedeten. Es ist also wahrscheinlich, daß auch bei Verwendung von AlCl_3 -Kontakt wohl zur Hauptsache Isopropylbenzol gebildet wird.

IV. Umwandlung der Fraktion 200° - 230° in Monoprodukte.

Es wurde oben gezeigt, daß es durch Erhöhung der Benzolzulaufrmenge bei gleichbleibender Gasbeaufschlagung möglich ist, die Reaktion überwiegend zur Bildung der Monoprodukte hin zu lenken. Aus der Abhängigkeit der Vermehrung der Monoprodukte durch Steigerung der Benzolmenge erkennt man, daß eine Verbesserung der Zahlen weit über die in den Versuchen 17 und 20 erhaltenen Werte sehr unwahrscheinlich ist. Man muß daher damit rechnen, daß neben ca. 75 - 80 % Monoprodukten 10 - 15 % einer zwischen 200 - 230° siedenden Fraktion und weiterhin etwa 10 % über 230° siedende Anteile entstehen. Die Fraktion 200 - 230° besteht wohl zum überwiegenden Teil aus Di-propylbenzolen (204° - 221°) neben vielleicht geringen Teilen (Di-n-butylbenzol (225°)). (Nach den Angaben von Ipatieff entstehen bei der Verwendung von H_2SO_4 - und H_3PO_4 -Kontakten aus n- C_4H_{10} bzw. i- C_4H_{10} nur Di-sec.-Butylbenzol (237°) bzw. Di-tert.-Butylbenzol (237°)). Es liegt daher die Frage nahe, ob es nicht durch geeignete Maßnahmen gelingt, das entstandene Dipropyl- bzw. Dibutylbenzol in Monopropyl- bzw. Monobutylbenzol umzuwandeln.

Das ist nun tatsächlich in sehr einfacher Weise möglich. Es genügt, die Fraktion 200 - 230°, gemischt mit überschüssigem Benzol, zusammen mit AlCl_3 einem mehrstündigen Rührprozeß bei 75 - 80° zu unterwerfen. Vorteilhaft ist es, wenn dabei geringe Mengen HCl-Gas eingeleitet werden. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse einiger derartiger Rührversuche zusammengestellt. Es wurden jeweils 20 kg der Fraktion 200 - 230° u. 40 kg Benzol bei 75 - 80° 6 Stunden lang gerührt. Die AlCl_3 -Zugabe betrug 200 g bis 1 500 g. Die Mengen des eingeleiteten HCl-Gases waren 100 l/h, 60 l/h und 35 l/h. Bei der letzten Versuchsreihe wurde kein HCl-Gas zugegeben. Die Werte der Tabelle geben den Volumenanteil der von 100 - 200° siedenden Anteile, also den Prozentsatz der Monoprodukte, im benzolfreien Umwandlungsprodukt an. Durchschrift

<u>AlCl₃-Zugabe</u>	<u>100 l/h HCl</u>	<u>60 l/h HCl</u>	<u>35 l/h HCl</u>	<u>keine HCl</u>
1 500	91	-	95	-
1 000	95	-	96	88
800	98	-	96	90
600	-	92	-	88
500	-	-	71	79
400	70	-	69	68
300	80	-	79	53
200	80 -	-	55	56

In Abb.7 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Man erkennt, daß die Zugabe von HCl-Gas einen kleinen, aber nicht bedeutenden Einfluß ausübt. Die AlCl₃-Menge dürfte zweckmäßig etwa 800 g betragen. Die Kurve 3 der Abb.7 gibt die Ergebnisse zweier Versuche wieder, bei denen auf 10 kg Fraktion 50 kg Benzol angewendet wurden. Eine Steigerung des Verhältnisses Fraktion : Benzol von 1:2 auf 1:5 bringt also noch eine Verbesserung der Ausbeuten, ist andererseits aber wegen der großen abzudestillierenden Benzolmengen unwirtschaftlicher.

Die Widmersiedeanalyse eines benzolfreien Umwandlungsproduktes bei ca. 90%igem Gehalt an Monoprodukten ist etwa folgende:

100 - 145°	2 %
145 - 165°	80 %
165 - 200°	8 %
über 200°	10 %

Zur Prüfung der Frage, ob die bei einem einmaligen Rührprozeß nicht umgewandelten Produkte, also die Anteile über 200°, auch noch umwandelbar sind, wurden gesammelte Mengen dieser Fraktion einem erneuten Rührprozeß unterworfen. Wiederum wurden 20 kg Fraktion, mit 40 kg Benzol gemischt, unter Zugabe von 800 g AlCl₃ 6 Stunden lang bei 80° gerührt. Die benzolfreien Umwandlungsprodukte enthielten jetzt statt 90 % nur ca. 80 % unter 200° siedende Anteile.

V. Einige Versuche mit der über 230° siedenden Fraktion.

Läßt sich also die Fraktion 200 - 230° in einfacher Weise mit guter Ausbeute in unter 200° siedende Produkte umwandeln, so gelingt dies mit der über 230° siedenden Fraktion nur noch recht unbefriedigend. Wird diese Fraktion in gleicher Weise mit Benzol und AlCl_3 behandelt, wobei der AlCl_3 -Zusatz auch verdoppelt werden kann, so enthält das benzolfreie Umwandlungsprodukt höchstens 20 % - 25 % unter 230° siedende Anteile.

Die Fraktion über 230° besteht also anscheinend nicht nur aus den dimeren und trimeren Gliedern der Alkylbenzole, sondern enthält vermutlich noch größere Anteile von Polymerisaten u. dergl. Eine Widmersiedeanalyse dieser Fraktion gibt ungefähr folgendes Bild:

200 - 250°	11 %
250 - 270°	19 %
270 - 290°	20 %
290 - 310°	25 %
über 310°	25 %

Bei einer Vakuumdestillation unter 5 mm Hg-Druck hinterblieb bei einem Siedepunkt von 230°, d. i. etwa 400° Normalsiedepunkt, ein fester, pechartiger Rückstand in einer Menge von ca. 20 %.

Es erschien daher richtig zu sein, zu versuchen, wenigstens die ersten Fraktionen des Produktes über 230° umzuwandeln. So wurde die Fraktion 230 - 270°, die im wesentlichen wohl aus Tri- und Tetra-propylbenzol und Di-Butylbenzol bestehen wird, einem Rührprozeß unterworfen. 15 kg Fraktion wurden mit 45 kg Benzol und 1000 g AlCl_3 6 Stunden lang bei 80° ohne und mit Zugabe von HCl-Gas behandelt. Bei beiden Versuchen enthielt das benzolfreie Umwandlungsprodukt etwa 50 % unter 200° und etwa 20 % von 200 bis 230° siedende Anteile. Es gelingt also, wenigstens einen Teil der über 230° siedenden Fraktion in Monoprodukte umzuwandeln.

Weitere Versuche mit der Fraktion über 230° waren damals in Vorbereitung, wurden aber nicht mehr durchgeführt, da die Arbeiten auf dem gesamten Versuchsgebiet eingestellt wurden.

Durchschrift

VI. Bilanz eines Versuches zur Herstellung von Monoalkylbenzolen.

Nachdem in den vorhergehenden Abschnitten die wichtigsten Ergebnisse der von uns durchgeführten Versuche beschrieben worden sind, soll im folgenden eine Gesamtbilanz für den Fall der Herstellung einer möglichst großen Menge von Monoalkylbenzolen, also eines Gemisches von Monoäthyl-, Monopropyl- und Monobutylbenzolen, wie es sich entsprechend der Zusammensetzung des eingesetzten Gasoles ergibt, aufgestellt werden.

Für die Aufteilung des bei der Umsetzung von Ruhrgasol mit Benzol anfallenden Flüssigproduktes sind dabei abgerundete Zahlen des Versuches 17 zu Grunde gelegt worden, obwohl es, wie zu Beginn des Abschnittes IV gesagt wurde, vielleicht noch möglich ist, eine geringe Verbesserung dieser Werte zu erreichen. Es bildet sich ein "Ablaufbenzol" mit 70 Vol.-% Benzol. Das benzolfreie Produkt hat 70 Vol.-% Monoprodukte, 20 Vol.-% von 200 - 230° und 10 Vol.-% über 230° siedende Anteile. Da die spez. Gewichte sämtlicher Anteile kaum verschieden sind, kann für diese abgerundeten Zahlen Vol.-% = Gew.-% gesetzt werden. In 3 350 kg "Ablaufbenzol" sind daher enthalten 2 350 kg Benzol und 1000 kg Alkylbenzole, die sich in 700 kg Monoalkylbenzole, 200 kg von 200 - 230° siedende Produkte und 100 kg über 230° siedende Produkte aufteilen. Der "Alkylanteil" der Monoprodukte beträgt ca. 35 %, der "Alkylanteil" des von 200 - 230° siedenden Produktes ca. 50 % und des Rückstandes ca. 70 %. Insgesamt enthält das Alkylbenzol also 41,5 % "Alkylanteil" und 58,5 % Benzolanteil.

Für den $AlCl_3$ -Verbrauch sind auf Grund der am Schluß des Abschnittes II dargestellten Ergebnisse 1 g $AlCl_3$ für die Herstellung von 100 g Alkylbenzol, d.i. 10 kg $AlCl_3$ für die Herstellung von 1000 kg Alkylbenzol, angenommen worden. Auf die Unsicherheit dieses Wertes wurde schon hingewiesen.

Daraus ergeben sich nun folgende Zahlen:

1000 kg Alkylbenzol enthalten:	700 kg Monoalkylbenzole
	200 kg Fraktion 200 - 230°
	100 kg Fraktion über 230°.

Zur Herstellung dieser Mengen werden verbraucht:

Durchschrift

585 kg Benzol
415 kg Olefine
10 kg $AlCl_3$

Die Destillationsleistung beträgt:

2 350 kg Benzol
700 kg Monoalkylbenzole
200 kg Fraktion 200 - 230°

Die Fraktion 200 - 230° läßt sich in Monoalkylbenzole umwandeln. In Abschnitt IV wurde gezeigt, daß aus 20 kg dieser Fraktion, 40 kg Benzol und 800 g $AlCl_3$ ohne Zugabe von HCl-Gas ein Produkt entsteht, das neben 52 Vol.-% Benzol ein benzolfreies Alkylbenzol mit 90 Vol.-% Monoprodukten und 10 Vol.-% über 200° siedenden Produkten enthält. Beim Einsatz von 200 kg Fraktion 200 - 230° entstehen daher 600 kg Umwandlungsprodukt, bei einer Dichte von 0,872 688 l, mit 52 Vol.-% Benzol, d.i. 358 l oder 315 kg und 48 Vol.-% Alkylbenzolen, d.i. 330 l, mit 90 Vol.-% Monoprodukten, d.i. 297 l oder bei einer Dichte von 0,862 256 kg, und 10 Vol.-% über 200° siedende Produkte, d.i. 33 l oder bei einer Dichte von 0,865 29 kg. Dabei werden 8 kg $AlCl_3$ gebraucht.

Aus 200 kg Fraktion 200-230° entstehen also:	256 kg Monoprodukte 29 kg Fraktion 200-230°
Es werden daher verbraucht:	85 kg Benzol 8 kg $AlCl_3$
Die Destillationsleistung beträgt:	315 kg Benzol 256 kg Monoprodukte

Die nicht umgewandelten 29 kg Fraktion 200 - 230° können in gleicher Weise behandelt werden. Dabei enthält allerdings das benzolfreie Umwandlungsprodukt nur 80 Vol.-% unter 200° siedende Anteile, wie im Abschnitt IV dargelegt wurde. Der Benzolgehalt dieses Produktes beträgt 55 Vol.-%. Die Durchrechnung ergibt:

Aus 29 kg Fraktion 200 - 230° ent- stehen:	31 kg Monoprodukte 8 kg Fraktion üb.200°
Es werden verbraucht:	10 kg Benzol 1 kg $AlCl_3$
Die Destillationsleistung beträgt:	48 kg Benzol 31 kg Monoprodukte

Durch Addition der in den oben aufgeführten 3 Zusammenstellungen enthaltenen Zahlen erhält man folgende Gesamtbilanz:

Es entstehen insgesamt:	987 kg Monoprodukte
	108 kg Rückstand
Dazu werden verbraucht:	680 kg Benzol
	415 kg Olefine
	19 kg $AlCl_3$
Insgesamt sind abzudestillieren:	2 713 kg Benzol
	987 kg Monoprodukte
	200 kg Fraktion 200 - 230°

Zur Herstellung von 1 t Monoprodukt werden also verbraucht

690 kg Benzol
420 kg Olefine
19 kg $AlCl_3$

Es bilden sich außerdem: 109 kg Rückstandsfraktion.

Es sind abzudestillieren: 2 750 kg Benzol
1 000 kg Monoprodukte
203 kg Fraktion 200 - 230°

Wie in Abschnitt V gezeigt wurde, gelingt es, einen Teil des über 230° siedenden Rückstandes, und zwar die bis etwa 270° siedenden Anteile zum Teil in Monoprodukte umzuwandeln. Das sind von der 108 kg Rückstandsfraktion ca. 30 kg. Entsprechend den Ergebnissen des in Abschnitt V beschriebenen Versuches wurden diese 30 kg mit 90 kg Benzol und 2 kg $AlCl_3$ behandelt. Dabei entstehen 120 kg oder 136 l Umwandlungsprodukt mit 65 Vol.% Benzol, d.i. 88 l oder 77 kg Benzol, und 35 Vol.% Alkylbenzolen, d.i. 48 l Alkylbenzol. Das benzolfreie Alkylbenzol enthält 50 Vol.%, d.i. 24 l oder 21 kg unter 200°, und 50 Vol.%, d.i. 24 l oder 22 kg über 200° siedende Produkte. Aus 30 kg Fraktion 230 - 270° entstehen also:

21 kg Monoprodukte
22 kg Fraktion über 200°.

liegen nicht vor. Die Versuchsdauer betrug nur 44 Std. In den Rührtopf wurden 40 l Benzol und 15 l konz. Schwefelsäure eingefüllt. Dann wurde eine kontinuierliche Gaseintrittsmenge von $1,3 \text{ m}^3/\text{h}$ und eine Benzolzulaufrate von 6 l/h eingestellt. Alle 4 Stunden wurde 1 l konz. H_2SO_4 nachgefüllt. Die Versuchstemperatur war 20° . Der Versuch wurde genau gleichzeitig mit den Versuchen 8 und 9 gefahren. Das Eintrittsgasol war also dasselbe wie dort. Es enthielt 2 % C_2 - und 66 % C_3+C_4 -Olefine.

Wie aus Abb.6 zu ersehen ist, in der die Olefingehalte der Endgase von den Versuchen 7, 8 und 9 in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen sind, war zu Anfang des Versuches die Olefinumsetzung ebenso gut wie bei den AlCl_3 -Versuchen, wurde dann aber früher schlechter als bei diesen Versuchen. Durch Ablassen der alten Säure und Weiterfahren mit frischer Säure konnte ebenso wie bei den AlCl_3 -Versuchen eine gute Umsetzung wieder hergestellt werden. Es ist aber aus Abb.6 zu erkennen, daß der H_2SO_4 -Kontakt offenbar noch empfindlicher als der AlCl_3 -Kontakt war. Der Versuch wurde damals auch aus diesem Grunde abgebrochen.

Wegen der kurzen Versuchsdauer kann daher auch keine Aussage über den H_2SO_4 -Verbrauch oder dergl. gemacht werden.

Ebenso erscheint das Ergebnis einer Widmersiedeanalyse vom benzolfreien "Ablaufbenzol" sehr unsicher:

100 - 145°	6 %
145 - 165°	52 %
165 - 200°	17 %
über 200°	25 %

Bei der verhältnismäßig guten Übereinstimmung der Literaturangaben für H_2SO_4 -Versuche und der eigenen Zahlen für AlCl_3 -Versuche in den Tabellen auf Seite 12, ist es sehr unwahrscheinlich, daß bei obigem Versuch bei einem Verhältnis von 4,6 l Benzol pro 1 m^3 Gas ein derartig hoher Prozentsatz von Monoprodukten entstanden sein soll.

Von der zwischen 145 und 165° siedenden Fraktion destillierten bei der Widmeranalyse ca. 85 % von $145 - 155^\circ$ und ca. 15 % von $155 - 165^\circ$. Nach amerikanischen Veröffentlichungen soll bei Verwendung von H_2SO_4 -Kontakten nur Isopropylbenzol gebildet

liegen nicht vor. Die Versuchsdauer betrug nur 44 Std. In den Rührtopf wurden 40 l Benzol und 15 l konz. Schwefelsäure eingefüllt. Dann wurde eine kontinuierliche Gaseintrittsmenge von $1,3 \text{ m}^3/\text{h}$ und eine Benzolzulaufrmenge von 6 l/h eingestellt. Alle 4 Stunden wurde 1 l konz. H_2SO_4 nachgefüllt. Die Versuchstemperatur war 20° . Der Versuch wurde genau gleichzeitig mit den Versuchen 8 und 9 gefahren. Das Eintrittsgasol war also dasselbe wie dort. Es enthielt 2 % C_2 - und 66 % C_3+C_4 -Olefine.

Wie aus Abb.6 zu ersehen ist, in der die Olefingehalte der Endgase von den Versuchen 7, 8 und 9 in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen sind, war zu Anfang des Versuches die Olefinumsetzung ebenso gut wie bei den AlCl_3 -Versuchen, wurde dann aber früher schlechter als bei diesen Versuchen. Durch Ablassen der alten Säure und Weiterfahren mit frischer Säure konnte ebenso wie bei den AlCl_3 -Versuchen eine gute Umsetzung wieder hergestellt werden. Es ist aber aus Abb.6 zu erkennen, daß der H_2SO_4 -Kontakt offenbar noch empfindlicher als der AlCl_3 -Kontakt war. Der Versuch wurde damals auch aus diesem Grunde abgebrochen.

Wegen der kurzen Versuchsdauer kann daher auch keine Aussage über den H_2SO_4 -Verbrauch oder dergl. gemacht werden.

Ebenso erscheint das Ergebnis einer Widmersiedeanalyse vom benzolfreien "Ablaufbenzol" sehr unsicher:

100 - 145°	6 %
145 - 165°	52 %
165 - 200°	17 %
über 200°	25 %

Bei der verhältnismäßig guten Übereinstimmung der Literaturangaben für H_2SO_4 -Versuche und der eigenen Zahlen für AlCl_3 -Versuche in den Tabellen auf Seite ^{11.11.} 12, ist es sehr unwahrscheinlich, daß bei obigem Versuch bei einem Verhältnis von 4,6 l Benzol pro 1 m^3 Gas ein derartig hoher Prozentsatz von Monoprodukten entstanden sein soll.

Von der zwischen 145 und 165° siedenden Fraktion destillierten bei der Widmeranalyse ca. 85 % von $145 - 155^\circ$ und ca. 15 % von $155 - 165^\circ$. Nach amerikanischen Veröffentlichungen soll bei Verwendung von H_2SO_4 -Kontakten nur Isopropylbenzol gebildet

werden. Aus dem Ergebnis einer Widmerdestillation läßt sich darüber nicht entscheiden.

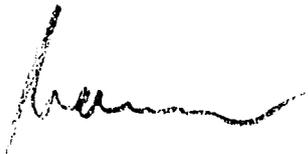
C. Ausblick.

Der Grund für die große Empfindlichkeit des H_2SO_4 -Kontaktes kann vorläufig ebenso wenig angegeben werden wie die Ursache der Aktivitätsverschlechterungen der $AlCl_3$ -Kontakte. Es ist aber wohl anzunehmen, daß für beide Erscheinungen eine vielleicht wechselnde Zusammensetzung des Ruhrgasoles, die, wie früher dargelegt, leider bei den damaligen Versuchen nicht exakt bestimmt werden konnte, eine maßgebliche Rolle spielt. Möglicherweise könnten für ein solches Ausgangsgas, wie es das Ruhrgasol darstellt, Phosphorsäurekontakte günstiger als die zu aktiven H_2SO_4 - oder $AlCl_3$ -Kontakte sein. Mit solchen Kontakten würde man vielleicht eine länger andauernde gute Olefinumsetzung erhalten und so das betrieblich störende, u.Umständen sehr oft notwendige Neuansetzen der Rührversuche ersparen können. Eine wesentliche Änderung der Ausbeutezahlen, wie sie auf Seite 18 zusammengestellt sind, dürfte aber dadurch wohl nicht erfolgen.

Etwas bessere Ausbeuten als sie in unseren Versuchen erhalten wurden, könnte man jedoch wahrscheinlich annehmen, wenn statt der Herstellung von Alkylbenzol aus einer gemischten Umsetzung von C_2 -, C_3 - und C_4 -Olefinen mit Benzol z.B. die Aufgabe gestellt wäre, reines Propylbenzol zu erzeugen. Dann würde man wohl zweckmäßig eine reine, möglichst C_4 -freie C_3 -Fraktion einsetzen und mit H_2SO_4 oder auch wieder mit $AlCl_3$ arbeiten. Es ist zu hoffen, daß dann neben einer gleichmäßig guten Olefinumsetzung und einem dadurch bedingten geringeren $AlCl_3$ -Verbrauch vor allem eine Herabsetzung der als ziemlich wertloses Nebenprodukt bei den Ruhrgasolversuchen anfallenden über 230° siedenden Rückstandsfraction erzielt werden kann.

2 Tabellen
7 Abbildungen

Durchschrift

 Holling

T a b e l l e 1 .

	<u>Siedepkt.</u>	<u>Schmelzpkt.</u>
Äthylbenzol	136,2	- 94
1,2-Diäthylbenzol	176,5	
1,3- "	180,6	
1,4- "	182,5	
1,2,4-Triäthylbenzol	218	
1,3,5- "	215	
1,2,3,4-Tetraäthylbenzol	248	+ 12
Pentaäthylbenzol	277	
Hexaäthylbenzol	305	+ 129
n-Propylbenzol	159,5	- 99
iso- "	152,5	- 97
1,4-Di-n-Propylbenzol	221	
1,2-Di-iso-Propylbenzol	209	
1,3- "	204	- 65
1,4- "	208	
1,2,4-Tri-n-Propylbenzol	(253)	
1,2,4-Tri-iso- "	238	
1,3,5- " "	235	
1,2,4,5-Tetra-iso-Propylbenzol	(255)	+ 118
Hexa-n-Propylbenzol	332	+ 103
n-Butylbenzol	183,1	- 81
iso- "	170,5	
Sec.- "	172	- 83
Tert.- "	168,9	- 58
1,4-Di-n-Butylbenzol	218	
1,4-Di-sec.- "	237	
1,4-Di-tert.- "	236,6	+ 77
Tri-tert.-Butylbenzol	293	+ 128

Durchschrift

Tab. 11.2

Verf.-dr.	1	2	6	8	9	12	13	14	15	16	17	20
Dauer in Std. m ³ /h Gas	344	433	264			177	131	131	65	128	47	
Liter/h Benzol	1,5	1,4	1,3			1,8	1,8	1,8	2,0	0,8	0,85	
AlCl ₃ -Zugabe Gewichtswerte	7,0	7,0	7,0			6,5	6,5	6,5	8,0	8,0	10,0	
Acetyl-Zugabe	35,4 kg	6,4 kg	41,6 kg			19,2 kg	2,2 kg	2,2 kg	4,6 kg	4,6 kg	2,0 kg	
Acetyl-Zugabe	200 g/h	200 g/h	300 g/h			200 g/h			200 g/h	200 g/h	200 g/h	
Acetyl-Zugabe	70 l/h	70 l/h	70 l/h									
Eisenträger Zugabe	2,5	2,5	2,0			2,5	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	
Eisenträger Zugabe	55	60	66			6,71	7,2	7,2	7,2	7,1	7,2	
Umsatz nach Gewichtsprozent	76	82	86			88	88	88	88	88	88	
Umsatz nach Gewichtsprozent	82	84	82			78	79	79	80	100	100	
Umsatz nach Gewichtsprozent	4,7	5,0	5,4			4,1	3,6	3,6	4,0	10	12	
Umsatz nach Gewichtsprozent	71	11	121			88	8	8	35	38	59	
Umsatz nach Gewichtsprozent	15	2	23			17	3	3	9	4	4	
Umsatz nach Gewichtsprozent	26	133	21			31	250	250	69	83	88	
Umsatz nach Gewichtsprozent	14	77	11			14	115	115	30	59	59	
Umsatz nach Gewichtsprozent	12	62	10			18	124	124	35	35	29	
Umsatz nach Gewichtsprozent	54	71	55			55	45	45	48	70	73	
Umsatz nach Gewichtsprozent	3,3	8,2	2,4			2,6	2,9	2,9	2,9	2,4	2,0	
Umsatz nach Gewichtsprozent	35,9	40,8	39,8			33,9	29,8	29,8	33,6	59,6	61,4	
Umsatz nach Gewichtsprozent	19,3	9,6	11,4			16,7	10,9	10,9	10,2	8,5	9,3	
Umsatz nach Gewichtsprozent	21,7	17,3	21,2			22,8	28,9	28,9	27,9	20,1	16,4	
Umsatz nach Gewichtsprozent	22,8	24,1	26,4			30,0	30,0	30,0	28,3	8,4	10,9	

Durchschnitt

01/79

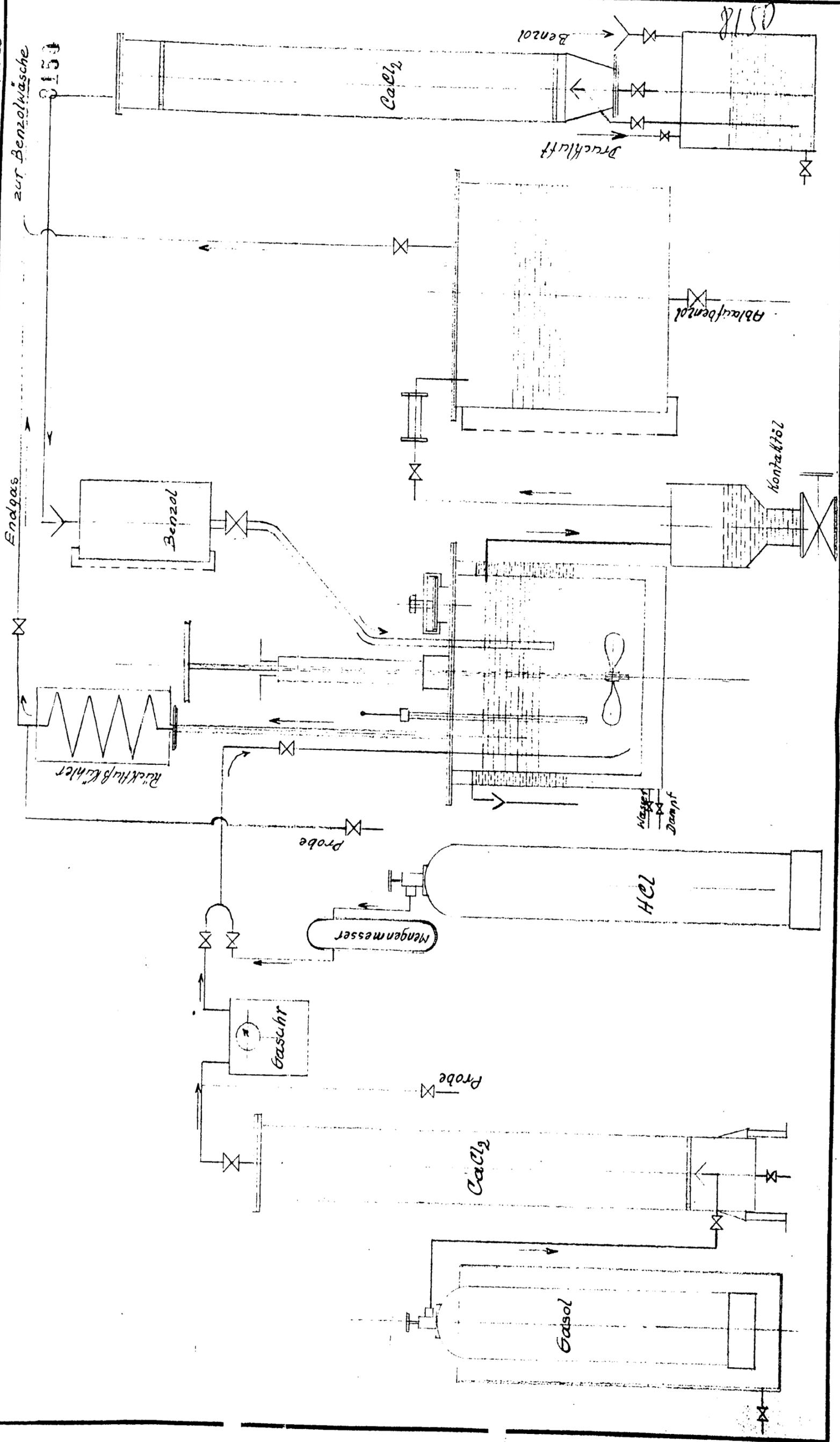


Abb. 2

— Versuch 12 1000g ACHS
 — Versuch 13 500g ACHS
 200g ACHS/4HR
 200g ACHS/4HR

1/2 0,5g - 0,5g - 0,5g
 1/2 0,5g - 0,5g - 0,5g

0,5g
 0,5g

30

28

26

24

22

20

18

16

14

12

10

8

6

4

2

500g ACHS

500g ACHS

500g ACHS

Mont. Zichte von ACHS

1. Schritt

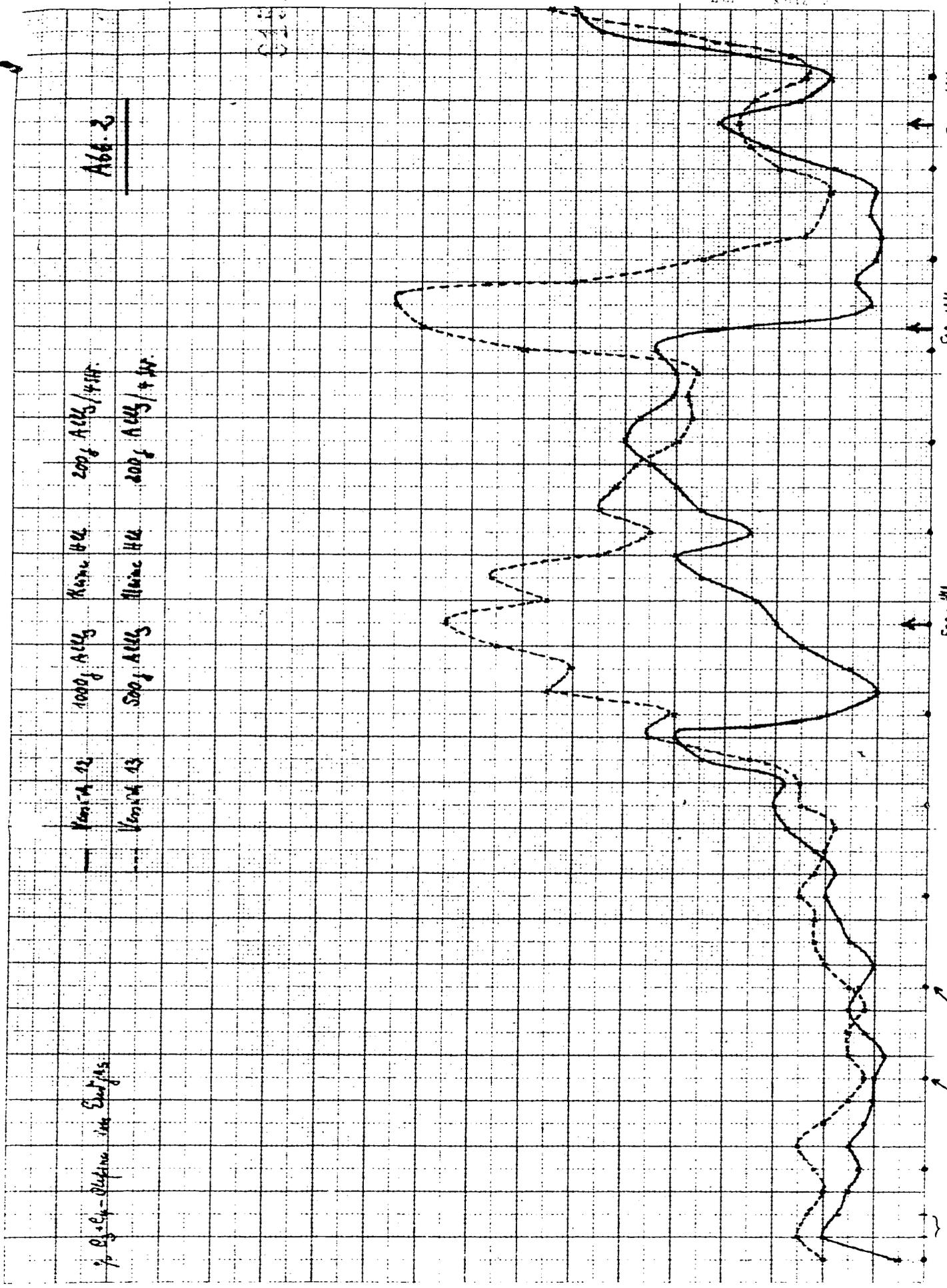


Abb. 3

8132

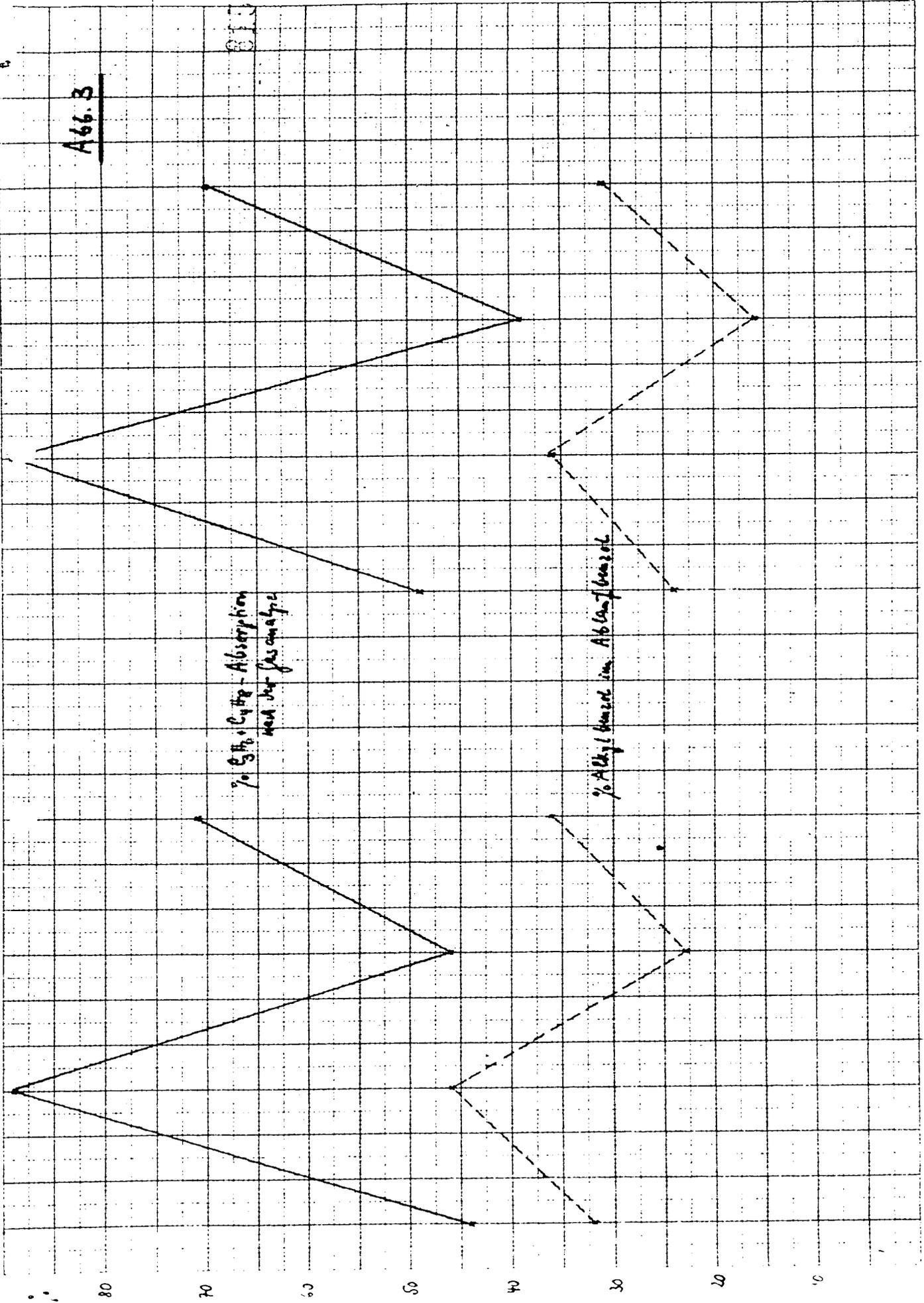
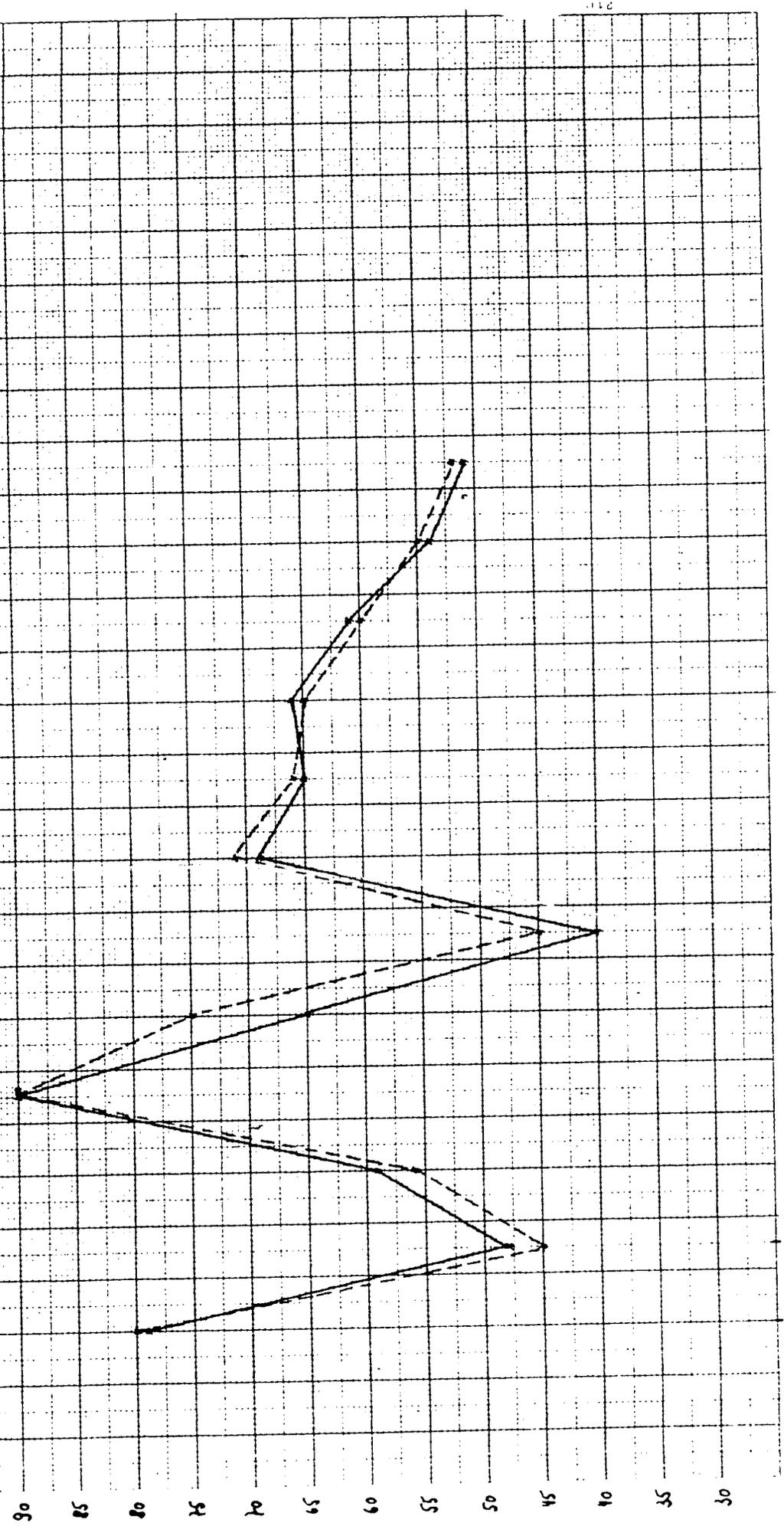


Abb. 4

Veruch 5	1000 g ALU ₂ O ₃	Alum. #2	100 g ALU ₂ O ₃ / 4.5H ₂ O
Veruch 6	1000 g ALU ₂ O ₃	Alum. #2	50 g ALU ₂ O ₃ / 4.5H ₂ O

3173

% Diff. - Absorption



30 Stunden

16.6.5.

% S₂O₈²⁻ - Chlorform im Endprodukt

Versuch 14
Kleine Hüll
Kleine Konf. Größe von AlCl₃

3171

34

32

30

28

26

24

22

20

18

16

14

12

10

8

6

4

2

0

1 Stunde

ca. 30 Stunden

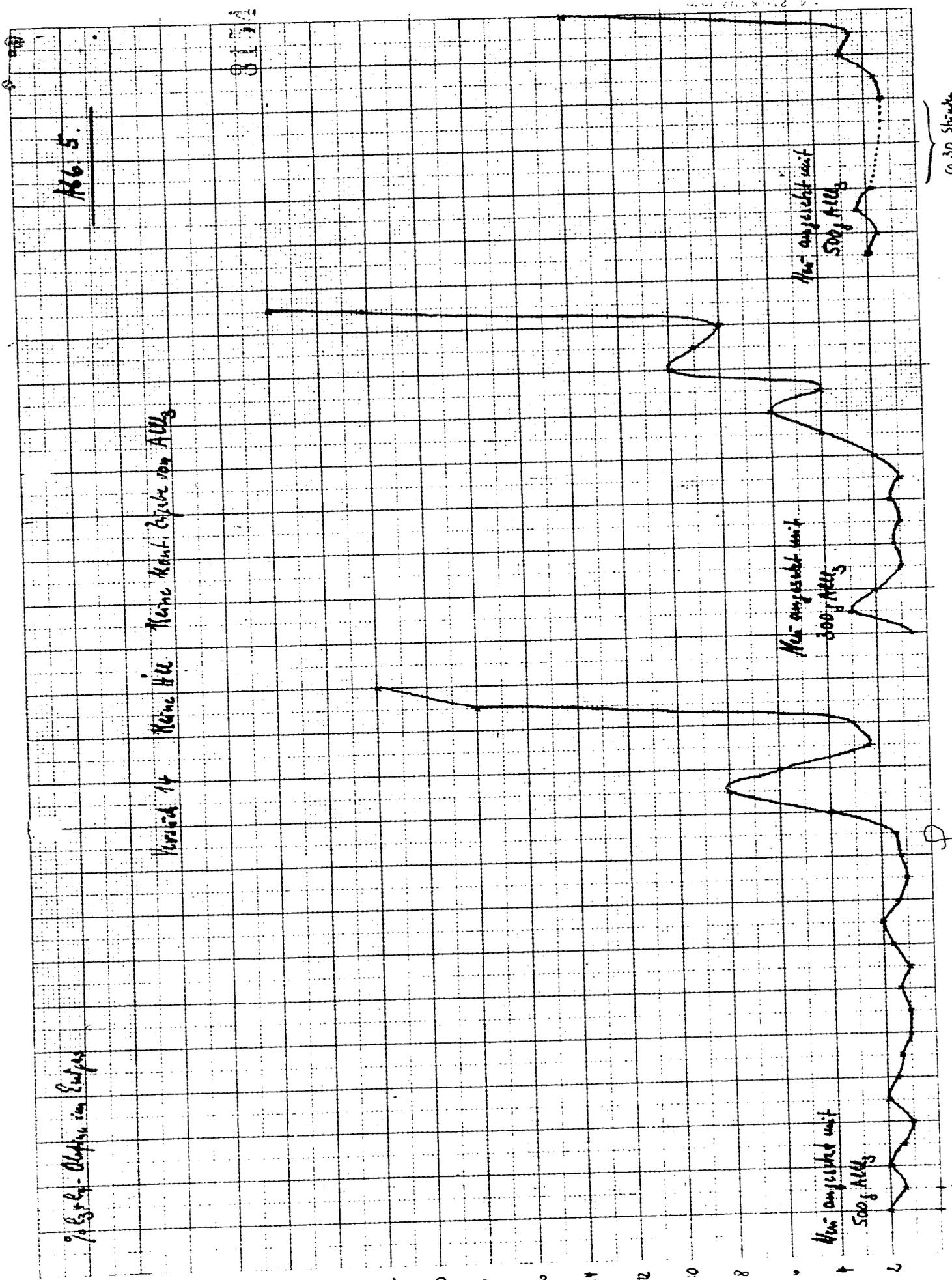
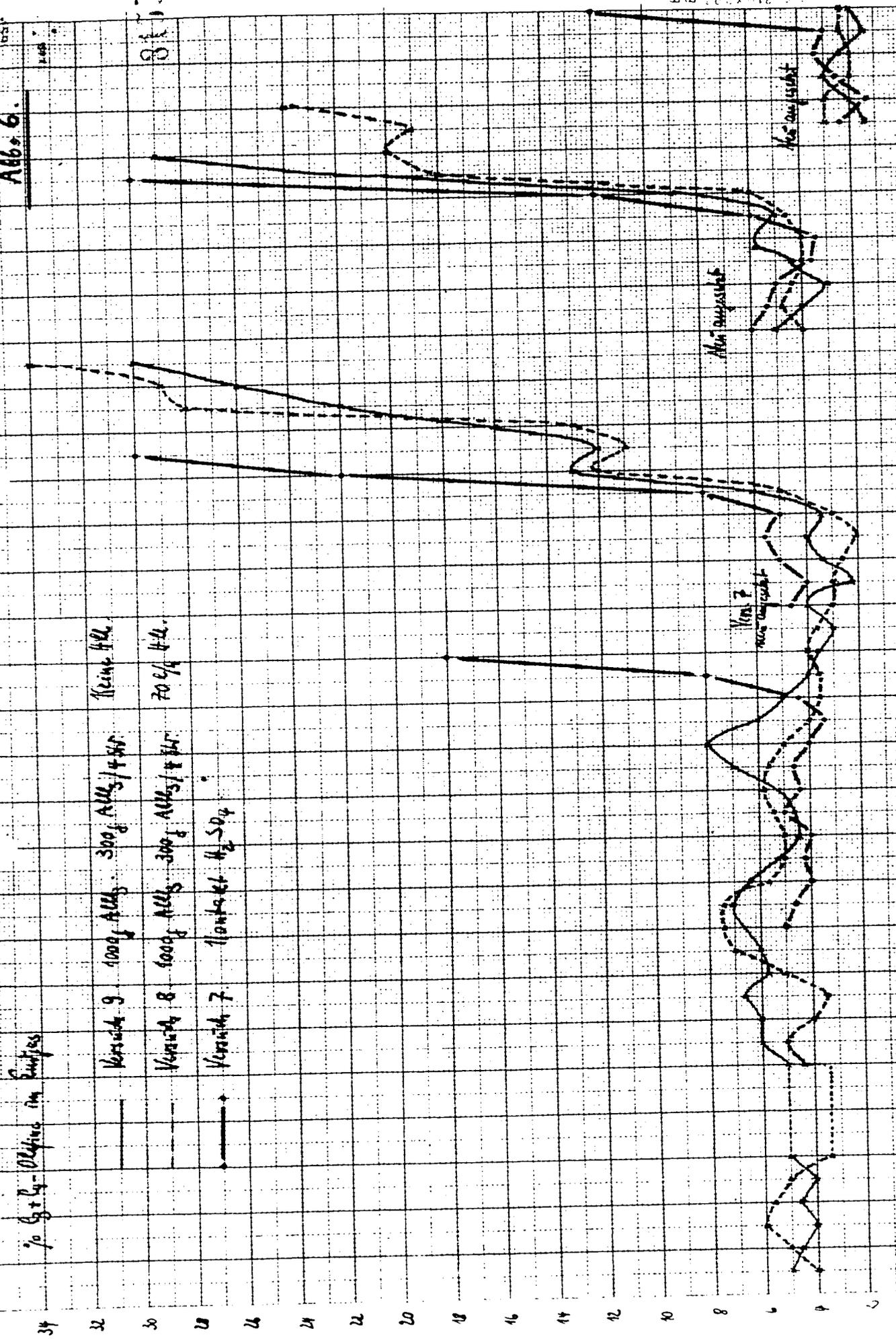


Abb. 6.

8113



1 Sekunde
ca. 30 Stimuli

A 66.7°

3176

Vin's Hauptprodukt
in Benzolfraktion des Verdampfungsprodukts

2. Auf KL

1. Ohne KL

3

g Al₂S₃-Lsg

