



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 26 128 T2 2009.07.02

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 363 866 B1

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C07C 1/20 (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 26 128.7

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/GB02/00843

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 703 706.8

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2002/070440

(86) PCT-Anmeldetag: 27.02.2002

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 12.09.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 26.11.2003

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 16.04.2008

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 02.07.2009

(30) Unionspriorität:

0105165 02.03.2001 GB

0115740 28.06.2001 GB

(73) Patentinhaber:

BP Oil International Ltd., Middlesex, GB

(74) Vertreter:

Lederer & Keller, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(72) Erfinder:

COOK, Steven David, Surrey GU15 3AN, GB;  
COOPER, Jeremy Bernard, Newick East Sussex  
BN8 4JX, GB; ELSTNER, Peter John, Hull HU13  
ODP, GB; KAY, Richard Daniel, Brough East  
Yorkshire, HU15 2HR, GB; LAUGHTON, Alan,  
Hedon Hull, HU12 8QY, GB; MORRIS, George  
Ernest, Cottingham East Yorkshire, HU16 4BQ,  
GB; SMITH, Stephen James, Cottingham East  
Yorkshire HU16 5LL, GB; SUNLEY, John Glenn,  
Cottingham East Yorkshire HU16 4LF, GB

(54) Bezeichnung: METHODE UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VON TRIPTAN UND/ODER TRIPTEM

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Diese Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere verzweigtkettigen Kohlenwasserstoffen.

**[0002]** 2,2,3-Trimethylbutan, auch Triptan genannt, ist ein verzweigtkettiger Kohlenwasserstoff mit hoher Octanzahl, der in bleifreiem Flugbenzin und bleifreiem Fahrbenzin verwendet werden kann (siehe z. B. WO 9822556 und WO 9949003). Die bekanntesten Verfahren zu dessen Herstellung setzen teure Ausgangsmaterialien ein oder ergeben sehr rohe Gemische, die oft nur kleine Anteile an Triptan enthalten.

**[0003]** Das US-Patent US-A-4 059 647 offenbart die Herstellung von Triptan aus Methanol oder/und Dimethylether in Gegenwart von ZnI<sub>2</sub>, wobei Wasser als Nebenprodukt am Ende der Reaktion abdestilliert wird.

**[0004]** Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Triptan entdeckt, das eine hohe Ausbeute an Triptan und/oder eine hohe Selektivität in bezug auf Triptan ergibt.

**[0005]** Gemäß einem Aspekt liefert die vorliegende Erfindung ein kontinuierliches oder halb-kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Triptan und/oder Tripten aus Methanol und/oder Dimethylether in Gegenwart einer wirksamen Konzentration an Katalysator, der Zinkhalogenid umfaßt und für die Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether in Triptan und/oder Tripten aktiv ist, in einem Reaktor, wobei in dem Verfahren gleichzeitig erzeugtes Wasser als eine Dampfphase von dem Katalysator abgetrennt wird, während der Katalysator in einer flüssigen oder festen Phase bleibt. Das Abtrennen des Wassers in der Dampfphase von dem Katalysator in einer flüssigen/festen Phase kann in dem Reaktor oder in Downstream-Produktrückgewinnungsstufen unter Rückführung des Katalysators in den Reaktor durchgeführt werden.

**[0006]** Gemäß einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden in dem Reaktor eine aktive Form und eine wirksame Konzentration des Katalysators, der Zinkhalogenid umfaßt, gehalten.

**[0007]** Die vorliegende Erfindung liefert außerdem ein kontinuierliches oder halb-kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Produktes, umfassend einen verzweigtkettigen Kohlenwasserstoff mit 7 Kohlenstoffen, das mindestens eines von Triptan und Tripten ist, wobei das Verfahren das Erwärmen einer organischen Speisung, umfassend mindestens eines von Methanol und Dimethylether, in Gegenwart eines Katalysators, umfassend Zinkhalogenid, bei einer Temperatur von mindestens 100°C zur Herstellung eines Gemisches, umfassend (i) Methanol und/oder Dimethylether und (ii) ein Kohlenwasserstoff-Reaktionsprodukt, umfassend den Kohlenwasserstoff, umfaßt, und wobei in dem Verfahren der Katalysator in dem Reaktor in wirksamer Form und in einer wirksamen Konzentration gehalten wird und gleichzeitig erzeugtes Wasser im Verlauf der Reaktion aus dem Reaktor entfernt wird. Der Kohlenwasserstoff wird dann gewöhnlich von dem Gemisch abgetrennt.

**[0008]** Die vorliegende Erfindung liefert außerdem ein Verfahren zur Herstellung eines Produktes, umfassend einen verzweigtkettigen Kohlenwasserstoff mit 7 Kohlenstoffen, das mindestens eines von Triptan und Tripten ist, wobei das Verfahren das Erwärmen einer organischen Speisung, umfassend mindestens eines von Methanol und Dimethylether, in Gegenwart eines Zinkhalogenids bei einer Temperatur von mindestens 100°C zur Herstellung eines Gemisches, umfassend (i) Methanol und/oder Dimethylether und (ii) ein Reaktionsprodukt, umfassend den Kohlenwasserstoff, umfaßt, und wobei gleichzeitig erzeugtes Wasser im Verlauf der Reaktion aus dem Reaktor entfernt wird. Der Kohlenwasserstoff wird dann gewöhnlich von dem Gemisch abgetrennt.

**[0009]** Die vorliegende Erfindung liefert außerdem ein Verfahren zur Herstellung eines Produktes, umfassend einen verzweigtkettigen Kohlenwasserstoff mit 7 Kohlenstoffen, das mindestens eines von Triptan und Tripten ist, welches das Erwärmen einer organischen Speisung, umfassend mindestens eines von Methanol und Dimethylether (DME), in Gegenwart eines Zinkhalogenids zur Herbeiführung einer Reaktion und das Stoppen der Reaktion vor der vollständigen Umwandlung des Methanols oder Dimethylethers und das Rückgewinnen des Kohlenwasserstoffes umfaßt, und wobei gleichzeitig erzeugtes Wasser im Verlauf der Reaktion aus dem Reaktor entfernt wird.

**[0010]** Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Triptan und/oder Tripten bereitgestellt, wobei das Verfahren:  
das Einspeisen eines Reaktantenstroms, umfassend Methanol und/oder Dimethylether, in einen Reaktor, und  
das Kontaktieren des Reaktantenstroms mit einem Zinkhalogenid-Katalysator in dem Reaktor zur Herstellung eines Produktgemisches, umfassend Triptan und/oder Tripten, umfaßt;  
dadurch gekennzeichnet, daß das Produktgemisch eine erste flüssige Phase und eine zweite flüssige Phase

umfaßt und gleichzeitig erzeugtes Wasser im Verlauf der Reaktion aus dem Reaktor entfernt wird.

**[0011]** Vorzugsweise wird in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung eine organische Speisung, umfassend mindestens eines von Methanol und Dimethylether (DME), in Gegenwart eines Zinkhalogenids zur Herbeiführung einer Reaktion erwärmt, und die Reaktion wird vor der vollständigen Umwandlung des Methanols oder Dimethylethers gestoppt und das Kohlenwasserstoffprodukt rückgewonnen.

**[0012]** Vorzugsweise wird in der vorliegenden Erfindung ein Gemisch aus Methanol und Dimethylether verwendet. Dies hat den Vorteil, daß der Dimethylether weniger Wasser erzeugt als von dem Methanol erzeugt wird. Vorzugsweise erzeugt etwas des Dimethylethers Methanol in dem Reaktor. Wird Methanol in Downstream-Verfahren des Verfahrens verwendet, beispielsweise beim Waschen gasförmiger Freisetzung oder zur Unterstützung von Abtrennungen, kann die Menge an Methanol, die durch Dimethylether ersetzt werden kann, in dem Verfahren eingeschränkt sein, wenn Methanol/Dimethylether aus den Downstream-Verfahren in den Reaktor zurückgeführt werden.

**[0013]** Das Zinkhalogenid ist üblicherweise Zinkiodid oder -bromid oder ein Gemisch davon, kann jedoch auch Zinkchlorid oder -fluorid sein. Am stärksten bevorzugt ist das Zinkhalogenid Zinkiodid. Ein geeignetes Salz von Zinkhalogenid ist vorzugsweise wasserfrei, es kann jedoch auch in Form eines festen Hydrats verwendet werden.

**[0014]** Der Katalysator, umfassend Zinkhalogenid, kann in aktiver Form und in wirksamer Konzentration in dem Reaktor gehalten werden, indem Halogenidverbindungen, beispielsweise Iodwasserstoff und/oder Methylliodid, aus der/den Downstream-Produktrückgewinnungsstufe(n) in den Reaktor zurückgeführt werden.

**[0015]** Alternativ oder zusätzlich können in den Reaktor Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methyl-substituierte Verbindungen, die die Reaktion stimulieren, eingeführt werden. Solche Verbindungen können Methyl-substituierte Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus aliphatischen cyclischen Verbindungen, aliphatischen heterocyclischen Verbindungen, aromatischen Verbindungen, heteroaromatischen Verbindungen und Gemischen davon, umfassen. Insbesondere können solche Verbindungen Methylbenzole, wie Hexamethylbenzol und/oder Pentamethylbenzol, umfassen. Vorzugsweise werden solche Kohlenwasserstoffe aus der Reaktionszusammensetzung in (einer) Downstream-Produktrückgewinnungsstufe(n) rückgewonnen und in den Reaktor zurückgeführt.

**[0016]** Gemäß einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein kontinuierliches oder halb-kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Triptan und/oder Tripten bereitgestellt, wobei das Verfahren das Einspeisen einer organischen Speisung, umfassend Methanol und/oder Dimethylether, in einen Reaktor und das Erwärmen der organischen Speisung mit dem Zinkhalogenid-Katalysator in dem Reaktor zur Herstellung eines Produktgemisches, umfassend Triptan und/oder Tripten, umfaßt; dadurch gekennzeichnet, daß das Produktgemisch eine erste flüssige Phase, eine Dampfphase und eine optionale zweite flüssige Phase umfaßt.

**[0017]** Die beiden flüssigen Phasen können, sofern vorhanden, durch einfache Trennungstechniken, wie Dekantieren, getrennt werden. Dieser Trennungsschritt kann kontinuierlich oder halb-kontinuierlich in periodischen Intervallen durchgeführt werden.

**[0018]** Die erste flüssige Phase ist typischerweise eine hydrophile Phase, die mindestens eine der folgenden Verbindungen umfaßt: Wasser, Methanol und Dimethylether. Die erste flüssige Phase kann außerdem den Zinkhalogenid-Katalysator umfassen. Der Katalysator kann vollständig gelöst sein, oder es kann auch eine feste Phase vorliegen und der Katalysator kann teilweise in der ersten flüssigen Phase gelöst sein. Vorzugsweise werden die erste flüssige Phase und jede feste Phase im Reaktor zurückgehalten. Alternativ können sie entfernt und zur Rückgewinnung von Wasser verarbeitet werden, bevor sie rückgeführt werden. Alternativ oder zusätzlich kann der Katalysator aus der ersten Phase rückgewonnen und gegebenenfalls für die erneute Verwendung regeneriert werden.

**[0019]** Die zweite flüssige Phase ist, sofern vorhanden, typischerweise eine hydrophobe Phase, die das Triptan- und/oder Tripten-Produkt umfaßt. Gegebenenfalls können auch andere ölige Produkte wie Nebenprodukte der Reaktion in der zweiten Phase vorliegen. Beispiele möglicher Nebenprodukte umfassen paraffinische und olefinische Kohlenwasserstoffe, besonders verzweigte paraffinische und olefinische Kohlenwasserstoffe, und aromatische Kohlenwasserstoffe. Die hydrophobe Phase hat im allgemeinen eine kleinere Dichte als die

hydrophile Phase. In der hydrophoben Phase können außerdem eines oder mehrere von Methanol, Dimethylether, Methylhalogenid (z. B. -iodid) und Wasser gelöst sein.

**[0020]** In einer bevorzugt Ausführungsform wird die zweite flüssige Phase, sofern vorhanden, von der ersten flüssigen Phase abgetrennt und aus dem Reaktor rückgewonnen. Die zweite flüssige Phase, sofern vorhanden, umfaßt im allgemeinen das gewünschte Triptanprodukt und/oder Tripten, das in das gewünschte Triptanprodukt umgewandelt werden kann. Triptan ist bei der Herstellung von Fahr- und Flugbenzin, speziell bleifreiem Fahr- und bleifreiem Flugbenzin, verwendbar. Ein Teil oder alle der Kohlenwasserstoffnebenproduktverbindungen in der zweiten Phase können auch bei der Produktion von Fahr- und Flugbenzin verwendet werden. Folglich kann das Verfahren der vorliegenden Erfindung ferner den Schritt der Rückgewinnung der zweiten flüssigen Phase aus dem Reaktor und daraus wiederum die Rückgewinnung von Kohlenwasserstoffen, die Triptan und/oder Tripten enthalten können, umfassen. Optional kann mindestens ein Fahr- oder Flugbenzinadditiv zu den Kohlenwasserstoffen, die aus der rückgewonnen zweiten flüssigen Phase rückgewonnen wurden, zugegeben werden. Das rückgewonnene Triptan- und/oder Tripten-Produkt kann als Fahr- oder Flugbenzin, vorzugsweise bleifreies Fahr- oder Flugbenzin, oder als ein Additiv dafür eingesetzt werden. Vorzugsweise kann die zweite flüssige Phase gereinigt werden, beispielsweise durch Destillation, um ihre Konzentration an Triptan und/oder Tripten zu erhöhen.

**[0021]** Zusätzlich zu der ersten flüssigen Phase und optionalen zweiten flüssigen Phase umfaßt das Produktgemisch eine Dampfphase. Die Dampfphase kann mindestens eine der folgenden Verbindungen umfassen: Wasserstoff, Wasserdampf, Triptan und Tripten, Methanol und/oder Dimethylether. In einer bevorzugten Ausführungsform wird Wasser von dem Katalysator abgetrennt, indem zumindest ein Teil der Dampfphase aus dem Reaktor abgezogen wird. In einer bevorzugten Ausführungsform kann der Dampf kondensieren und wird gereinigt, beispielsweise durch Destillation, um dessen Konzentration an Triptan und/oder Tripten zu erhöhen. Die Dampfphase kann mittels Kondensation und Destillation gereinigt werden, um einen Produktwasserstrom, der zur Entsorgung rein genug ist, ein Kohlenwasserstoffprodukt, umfassend Triptan und/oder Tripten, und einen Rücklaufstrom, der nicht umgesetzte Speisungskomponenten enthält, bereitzustellen.

**[0022]** In einer bevorzugten Ausführungsform kann das Verfahren der vorliegenden Erfindung in einem Reaktor, der geeigneterweise ein adiabatischer Reaktor ist oder wärmeabführende Kühlschläangen besitzt, die bis zu 20% der Reaktionswärme entfernen können, durchgeführt werden. Der Reaktor ist mit einem Speiseeinlaß ausgestattet, durch welchen bei der Verwendung zusammentreffende Umlaufgase, frisches Methanol und/oder Dimethylether und rückgeführtes Methanol dringen. Bei der Verwendung reagieren in dem Reaktor Methanol und/oder Dimethylether in Gegenwart eines Katalysators, der Zinkhalogenid umfaßt, unter Erzeugung eines Gemisches, umfassend Wasser, Kohlenwasserstoffe (einschließlich Triptan und/oder Tripten) und nicht umgesetztes Methanol. Während der Verwendung enthält der Reaktor eine hydrophile flüssige Phase, die den Zinkhalogenid-Katalysator umfaßt, und eine Dampfphase, die Wasser und Triptan-Produkte umfaßt, und gegebenenfalls eine zweite, obere hydrophobe Phase, die Kohlenwasserstoffe umfaßt. Wasser wird aus dem Reaktor durch Entfernen der Dampfphase aus dem Reaktor entfernt. Das Triptan-Produkt wird aus dem Reaktor durch Entfernen der Dampfphase und gegebenenfalls aus der/den flüssigen Phase(n), die aus dem Reaktor entfernt wurde(n), rückgewonnen. Die Katalysatorkomponenten (Halogenid und gegebenenfalls Zink), die aus dem Reaktor in Verfahrensströmen, die für die Produktrückgewinnung entfernt wurden, entfernt wurden, werden in den Reaktor rückgeführt, um in dem Reaktor eine wirksame Konzentration des Katalysators, der Zinkhalogenid umfaßt, aufrechtzuerhalten.

**[0023]** Das aus dem Reaktor (aus der Dampfphase und gegebenenfalls der flüssigen Phase) rückgewonnene Triptan und/oder Tripten kann bei der Herstellung von Fahr- oder Flugbenzin, speziell bleifreiem Fahr- oder bleifreiem Flugbenzin, verwendet werden. Mindestens eine Fahr- oder Flugbenzinkomponente kann zu dem rückgewonnenen Triptan/Tripten-Produkt zugegeben werden. Das resultierende Gemisch kann als Fahr- oder Flugbenzin, vorzugsweise bleifreies Fahr- oder Flugbenzin, oder als ein Additiv dafür eingesetzt werden.

**[0024]** Methanol und/oder Dimethylether, das in der rückgewonnenen Dampfphase vorliegt, kann in den Reaktor rückgeführt werden.

**[0025]** Die Reaktorinhalte können gemischt werden. Dieser Mischschritt kann unter Verwendung irgendeines geeigneten Verfahrens durchgeführt werden, beispielsweise unter Verwendung eines mechanischen Rührers und/oder durch Einführen eines Gases oder einer Flüssigkeit in den Reaktor. Jeder geeignete mechanische Rührer kann eingesetzt werden. Vorzugsweise umfaßt das Gas, das durch den Reaktor gepert werden kann, um dessen Inhalte zu bewegen, rückgeführten, nicht umgesetzten Dimethylether. Zusätzlich oder alternativ kann das Mischen einfach als ein Ergebnis der Reaktanten und/oder des Katalysators, die in den Reaktor ein-

geführt werden, erreicht werden.

**[0026]** Obwohl das Mischen für eine leichtere Reaktion wichtig ist, kann es aber auch die Trennung der zweiten flüssigen Phase von der ersten flüssigen Phase, sofern diese in dem Reaktor vorliegt, inhibieren. Dieses Problem kann gemildert werden, indem die Rührgeschwindigkeit verringert wird. Vorzugsweise wird jedoch zumindest ein Teil des Produktgemisches zumindest teilweise vor der vollen Kraft der Bewegung geschützt, so daß es sich in mindestens zwei flüssige Phasen trennen kann.

**[0027]** Folglich wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ein kontinuierliches oder halb-kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Triptan und/oder Tripten bereitgestellt, wobei das Verfahren:  
das Bereitstellen einer Reaktionszone und einer Trennzone;  
das Einspeisen einer organischen Speisung, umfassend Methanol und/oder Dimethylether, in die Reaktionszone;  
das Kontaktieren des Reaktantenstroms mit einem Zinkhalogenid-Katalysator zur Herstellung eines Produktgemisches, umfassend Triptan und/oder Tripten, umfaßt;  
wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß sich mindestens ein Teil des Produktgemisches in der Trennzone befindet, so daß es sich in mindestens zwei flüssige Phasen trennen kann.

**[0028]** Die Reaktionszone und die Trennzone stehen vorzugsweise in Flüssigkeitsverbindung miteinander. Die Reaktionszone und die Trennzone können in einer einzelnen Vorrichtung bereitgestellt werden, beispielsweise unter Verwendung eines Reaktors mit einer Reaktionszone und einer Trennzone.

**[0029]** Alternativ können die Reaktionszone und die Trennzone unter Verwendung separater Vorrichtungen bereitgestellt werden, beispielsweise durch Koppeln eines Reaktors an einen Trennbehälter. Mehrere Reaktionszonen und/oder Trennzonen können eingesetzt werden. Beispielsweise kann ein Reaktor mit einer Reaktionszone und einer Trennzone an einen separaten Trennbehälter gekoppelt sein.

**[0030]** In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung wird ein Reaktor mit mindestens einer Reaktionszone und mindestens einer Trennzone eingesetzt. Vorzugsweise wird die Konfiguration der Reaktions- und Trennzone einen guten Dampf/Flüssigkeitskontakt und gutes Mischen bereitstellen, gleichzeitig jedoch auch für eine gute Flüssigkeits/Flüssigkeitstrennung sorgen. Beispielsweise können die Reaktions- und Trennzonen unter Verwendung eines Gitters oder einer perforierten Platte getrennt sein. Während der Verwendung kann das Produktgemisch frei zwischen den Reaktions- und Trennzonen durch die Öffnungen oder Perforationen in dem Gitter/der Platte fließen. Werden die Reaktorinhale auf einer Seite der Platte/des Gitters gemischt, werden die Reaktorinhale auf der anderen Seite der Platte/des Gitters zumindest teilweise vor der vollen Mischkraft geschützt. Folglich befinden sich die Reaktorinhale auf der anderen Seite des Gitters in der Trennzone und können sich in mindestens zwei Phasen trennen. Der Rührer kann in Kombination mit einem oder mehreren Prallblechen eingesetzt werden, die in dem Reaktor angeordnet werden können, um die Beruhigungswirkung der Trennzone zu verbessern, während das Gas/Flüssigkeitsmischen aufrechterhalten wird.

**[0031]** Das Gitter oder die perforierte Platte kann in dem Reaktor angeordnet und 0 bis 60°, vorzugsweise 0 bis 45°, stärker bevorzugt 0 bis 30° und am stärksten bevorzugt 0 bis 15°, in bezug auf die Horizontale plaziert werden. In einer Ausführungsform wird das Gitter oder die Platte im wesentlichen horizontal angeordnet. Die Reaktorinhale unter dem Gitter oder der Platte werden bewegt, wodurch sich über dem Gitter oder der Platte die Trennzone bilden kann. Vorzugsweise grenzt/grenzen die Kante(n) des Gitters oder der Platte an die Innenwände des Reaktors. Die Kante(n) kann/können von den Innenwänden des Reaktors beabstandet sein oder in physischer Verbindung damit stehen.

**[0032]** In der oben beschriebenen Ausführungsform können die Reaktorinhale relativ frei durch die Öffnungen oder Perforationen des Gitters/der Platte fließen. In einer alternativen Ausführungsform kann der Fluß des Produktgemisches von der Reaktionszone zur Trennzone durch ein mechanisches Laufrad oder durch die Gasheberwirkung der Blasen in dem Reaktor angetrieben werden. Der derartige Fluß durch die Trennzone kann beispielsweise kontrolliert werden, indem eine Barriere oder ein Überlauf zwischen der Reaktionszone und der Trennzone positioniert wird und die Triebkraft dadurch/darüber durch Kontrollieren der Flüssigkeits-/Dampf- oder Flüssigkeits-/Flüssigkeits-Grenzniveaus auf jeder Seite kontrolliert wird. Folglich kann das Produktgemisch bei der Verwendung von der Reaktionszone in die Trennzone entweder kontinuierlich oder in periodischen Intervallen fließen.

**[0033]** In einer Ausführungsform der Erfindung werden die Inhalte der Reaktionszone in eine weitere Reaktionszone eingeführt, bevor sie in die Trennzone eingeführt werden. Wird mehr als eine Reaktionszone auf diese

Weise verwendet, kam die Konzentration nicht umgesetzter Reaktanten in dem Produktgemisch unter einen Grenzwert verringert werden, bevor das Produktgemisch in die Trennzone eingeführt wird. Dies kann in vielen Fällen von Vorteil sein, da hohe Konzentrationen nicht umgesetzter Reaktanten wie Methanol und/oder Dimethylether die Trennung des Produktgemisches in zwei flüssige Phasen inhibieren können. Daher umfaßt ein bevorzugter Aspekt der vorliegenden Erfindung den Schritt des Sicherstellens, daß die Wasser-, Methanol- und/oder Dimethylether-Konzentration der Inhalte der Trennzone geeignet ist, sicherzustellen, daß die Inhalte der Trennzone mindestens zwei flüssige Phasen umfassen.

**[0034]** Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann in einem Reaktor, ausgestattet mit Wärmezuführmitteln und/oder mit Wärmeabführmitteln wie Kühlschlägen, durchgeführt werden. Bevorzugt können solche Wärmeabführmittel bis zu 20% der Reaktionswärme abführen. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung wird bevorzugt in einem adiabatischen Reaktor durchgeführt.

**[0035]** In dem Verfahren der vorliegenden Erfindung wird das Methanol/DME für gewöhnlich mit dem Zinkhalogenid bei einer Temperatur von mindestens 100°C erwärmt. Bevorzugt wird das Methanol/DME mit dem Zinkhalogenid bei einer Temperatur von 100 bis 300°C, bevorzugt 100 bis 250°C, stärker bevorzugt 150 bis 250°C, erwärmt. Beispielsweise kann die Temperatur 100 bis 170°C oder 180 bis 230°C betragen. Die Reaktionszeit beträgt für gewöhnlich 0,1 bis 6 h, beispielsweise 0,3–3 h. Niedrigere Temperaturen werden längere Reaktionszeiten erfordern. Daher kann eine Reaktion, durchgeführt bei 190 bis 220°C eine Reaktionszeit von 5 bis 100 min, beispielsweise 10 bis 80 min erfordern. Auf der anderen Seite kann eine Reaktion, durchgeführt bei 120 bis 170°C, Reaktionszeiten von 0,2 bis 20 h, beispielsweise 15 bis 60 min, erfordern. Die Reaktionszeiten oder -temperaturen sind für DME für gewöhnlich niedriger als für Methanol. Die Zeiten können die Reaktionszeiten in einer halb-kontinuierlichen Reaktion oder die Verweilzeit (einschließlich der durchschnittlichen Verweilzeit) für kontinuierliche Verfahren sein. Die Reaktion kann hinsichtlich der Umwandlung des Methanols oder Dimethylethers durch regelmäßige Probennahme in der Reaktion (für ein halb-kontinuierliches oder kontinuierliches Verfahren) oder im Reaktionsabfluß für ein kontinuierliches Verfahren und dann Analyse durch eine geeignete Technik wie beispielsweise Gasflüssigchromatographie oder Massenspektroskopie überwacht werden. Die Umwandlung kann 75–95% betragen, ist bevorzugt jedoch geringer als 75%, stärker bevorzugt geringer als 50%. Bevorzugte Umwandlungen betragen 5–75%, beispielsweise 10–50% oder genauer 20–40%.

**[0036]** Die Reaktion der vorliegenden Erfindung wird für gewöhnlich bei erhöhtem Druck wie 5–100 barg, bevorzugt 10–100 barg, wie 50–100 barg, durchgeführt. Der Druck kann autogen sein oder kann auch durch die Gegenwart eines zusätzlichen Inertgases, wie Stickstoff oder Argon, und/oder bevorzugt durch die Gegenwart von zusätzlichem Wasserstoff bereitgestellt werden. Es können Mischungen von Wasserstoff mit Gasen, die zu der Reaktion inert sind, verwendet werden. Es kann ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid verwendet werden. Das Molverhältnis von Wasserstoff zu jeglichem vorhandenem Kohlenmonoxid kann mindestens 5:1 betragen. Bevorzugt enthält der Wasserstoff in der Reaktion im wesentlichen kein zusätzliches Kohlenmonoxid.

**[0037]** Die Reaktion der vorliegenden Erfindung kann auch in Abwesenheit oder Gegenwart von Ethylen, Propylen und/oder Butenen wie 2-Buten durchgeführt werden.

**[0038]** Die Reaktion der vorliegenden Erfindung wird bevorzugt in Gegenwart von mindestens einem olefinischen Initiator oder Co-Reaktanten, geeigneterweise mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, durchgeführt. Geeignete Quellen solcher olefinischen Initiatoren und/oder Co-Reaktanten sind leicht gecrackte Rohbenzine wie katalytisch gecracktes Benzin und dampfgecracktes Benzin.

**[0039]** Das Verhältnis von Methanol und/oder Dimethylether und Wasser zueinander und zu dem Zinkhalogenid-Katalysator, das in der Reaktion eingesetzt wird, kann stark variieren. Da Methanol, Dimethylether und Wasser in einer oder mehreren flüssigen Phasen in dem Reaktor und der Dampfphase vorliegen können, und das Zinkhalogenid in flüssiger oder fester Phase vorliegen kann, werden die Konzentrationen an Methanol-, Dimethylether-, Wasser- und Katalysatorkomponenten, bezogen auf Gewichtsteile in dem Reaktor, ausschließlich jeglicher Kohlenwasserstoffkomponenten oder -phase, ausgedrückt. Beispielsweise macht der Katalysator für insgesamt (ausschließlich Kohlenwasserstoffkomponenten oder -phase) 100 Gewichtsteile Methanol, Dimethylether, Wasser und Katalysator bevorzugt mehr als 50 Teile und weniger als 99 Teile, stärker bevorzugt mehr als 70 Teile und weniger als 95 Teile und am stärksten bevorzugt mehr als 80 Teile und weniger als 90 Teile aus. Wasser macht bevorzugt weniger als 50 Teile und mehr als 0, stärker bevorzugt weniger als 25 Teile und am stärksten bevorzugt weniger als 10 Teile aus. Methanol und Dimethylether werden den Rest für 100 Gewichtsteile ausmachen. Die Kohlenwasserstoffkomponenten/-phase werden/wird hinzukommen.

Das Verhältnis von Methanol zu Dimethylether kann von nur Dimethylether bis nur Methanol variieren. Wenn bevorzugt, kann die Zusammensetzung so gewählt werden, daß die Löslichkeit des Katalysators in der flüssigen Phase oder Phasen bei der Reaktionstemperatur maximiert, der Betrieb der Erfindung jedoch nicht auf Reaktorzusammensetzungen, in denen keine feste Phase vorhanden ist, beschränkt wird.

**[0040]** Die Reaktion der vorliegenden Erfindung kann in Abwesenheit oder Gegenwart eines organischen Verdünnungsmittels durchgeführt werden. Geeignete Verdünnungsmittel umfassen flüssige Alkane. Solche Alkane können linear sein und 9-20, beispielsweise 10-18 Kohlenstoffatome umfassen. Beispiele für geeignete Alkane umfassen Decan oder Dodecan. Alternativ zu linearen Alkanen können auch cyclische Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden. Solche Kohlenwasserstoffe umfassen cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexane und flüssige aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol und dessen Alkyl-substituierte Derivate wie Toluol oder Xylol. Das Verdünnungsmittel kann auch ein oxygenierter Kohlenwasserstoff wie eine Carbonsäure oder ein Carboxylatester sein. Geeignete Ester können aus Alkansäure mit 1-6 Kohlenstoffen und einem Alkanol mit 1-6 Kohlenstoffatomen abgeleitet sein. Ein spezielles Beispiel für eine geeignete Carbonsäure ist Essigsäure. Ein spezielles Beispiel für einen geeigneten Carbonsäureester ist Methylacetat. Am stärksten bevorzugt wird die Reaktion der vorliegenden Erfindung in Gegenwart aromatischer Verbindungen wie Methylbenzolen, beispielsweise Hexamethylbenzol und/oder Pentamethylbenzol, durchgeführt. Bevorzugt werden solche Methylbenzole rückgewonnen und in den Reaktor aus der/den Downstream-Produkttrennstufe(n) rückgeführt, um so ihre bestehende Konzentration im Reaktor im stationären Zustand zu halten. Geeignete Verdünnungsmittel können Kohlenwasserstoffnebenproduktkomponenten umfassen, die aus der hydrophoben flüssigen Phase oder der Dampfphase, wie oben beschrieben, abgetrennt wurden und dann in den Reaktor rückgeführt werden. Solche rückgeführten Kohlenwasserstoffe können aromatische Verbindungen, wie Methylbenzole, beispielsweise Hexamethylbenzol und/oder Pentamethylbenzol; Naphthene; Olefine und Alkane umfassen.

**[0041]** Es kann von Nutzen sein, einiges von dem Wasserprodukt als einen Waschstrom rückzuführen, um so jeglichen Katalysator, der in der zweiten flüssigen Phase gelöst ist, auszuwaschen.

**[0042]** Das Verfahren in Abwesenheit von zusätzlichem Wasser ist insbesondere mit Methanol als Reaktant wertvoll. Auch die Wasserkonzentration im Reaktor muß durch die Entfernung von Produktwasser begrenzt werden, um so eine wirksame Konzentration an Katalysator zu halten. Ist Wasser ein Nebenprodukt des Verfahrens, wird es geeigneterweise im Verlauf der Reaktion aus dem Reaktor entfernt, um so eine Konzentration im stationären Zustand in dem Verfahren zu halten.

**[0043]** Daher wird gemäß der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Triptan und/oder Tripten aus Methanol und/oder Dimethylether in Gegenwart einer wirksamen Konzentration an Katalysator, der für die Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether in Triptan und/oder Tripten aktiv ist, in einem Reaktor, wobei in dem Verfahren gleichzeitig erzeugtes Wasser als eine Dampfphase aus dem Katalysator entfernt wird, während der Katalysator in einer flüssigen oder festen Phase bleibt. Das Abtrennen des Wassers in der Dampfphase aus dem Katalysator in einer flüssigen/festen Phase kann in dem Reaktor oder in Downstream-Produktrückgewinnungsstufen unter Rückführung des Katalysators in den Reaktor durchgeführt werden.

**[0044]** Das Wasser kann auch unter Verwendung von Techniken wie beispielsweise mit Trocknungsmitteln, wie Magnesiumsilicat oder Molekularsieben, z. B. Zeolithen wie 3A oder 13X, üblicherweise in Nicht-Säure-Form, z. B. in Metallform, wenn das Metall ein Alkalimetall sein kann (z. B. Na oder K) und/oder Zink, z. B. Na/Zn-Form, aus dem Reaktor entfernt werden.

**[0045]** Wird die Reaktion in Abwesenheit von Wasser oder in Gegenwart eines Trocknungsmittels durchgeführt, kann das Zinkhalogenid getragen sein, wie auf einem inerten Träger, wie Aktivkohle oder einem anderen der nachstehend als Träger für die Base aufgeführten, wobei beispielsweise 1-10% (Gew.) Zinkhalogenid auf dem Träger vorliegen können. Das Zinkhalogenid kann durch Imprägnieren und dann Trocknen auf den Träger aufgebracht werden.

**[0046]** Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann in Abwesenheit oder Gegenwart einer Base, die organisch sein kann, durchgeführt werden. Geeignete Basen umfassen sekundäre oder tertiäre Amine, wie ein Di- oder Trialkylamin, worin jedes Alkyl 1-6 Kohlenstoffe aufweist, wie Ethyl oder Butyl. Beispiele für geeignete Basen umfassen Dibutylamin, Tributylamin und aromatisches Dialkylamin. Wird ein aromatisches Amin eingesetzt, kann die aromatische Gruppe eine substituierte Phenylgruppe wie Tolyl oder Xylol sein.

**[0047]** Die Base kann auch anorganisch sein. Geeignete anorganische Basen umfassen Metalloxide, -hydro-

xide, -alkoxide (z. B. Methoxid, Ethoxid oder t-Butoxid) und -carboxylate. Das Metall in der Base kann ein Alkali- oder Erdalkalimetall sein, beispielsweise Na, K, Ca und Mg. Bevorzugt ist das Metall jedoch Zn. Daher umfassen besonders nützliche Basen Zinkoxid, Zinkmethoxid und Zinkacetat. Nach Bedarf kann die Base auf einem inertem Träger, z. B. einem organischen oder anorganischen, wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid/Aluminiumoxid oder Aktivkohle, getragen sein; ein Beispiel ist Zinkacetat auf Aktivkohle. Die Base kann in den Reaktor mit dem Methanol und/oder Dimethylether oder als ein separater Speisestrom eingeführt werden. Die Base kann kontinuierlich oder in regelmäßigen Abständen in den Reaktor eingeführt werden.

**[0048]** Die Reaktion der vorliegenden Erfindung kann in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt werden. Der Wasserstoff kann in den Reaktor als frische Speisung und/oder als eine Komponente in einem Rückführungsstrom eingeführt werden. Somit kann der Wasserstoff als ein separater Speisestrom oder zusammen mit dem Katalysator und/oder einem der anderen Reaktanten in den Reaktor eingeführt werden. Alternativ oder zusätzlich kann die Reaktion auch in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators, der löslich oder unlöslich sein kann, durchgeführt werden. Der Katalysator umfaßt üblicherweise ein Metall der Gruppe VIII (des Periodensystems in Advanced Inorganic Chemistry von F. A. Cotton und G. Wilkinson), beispielsweise Ni, Ru, Rd, Pd, Os, Ir, Pt und Ru. Bevorzugte Beispiele umfassen Katalysatoren, die im wesentlichen aus Ruthenium, Nickel und/oder Palladium bestehen oder diese enthalten. Bevorzugt wird ein Ru-Katalysator eingesetzt, gegebenenfalls in Gegenwart von Re. Das Metall der Gruppe VIII liegt bevorzugt auf einem inertem Träger wie Aktivkohle, beispielsweise künstlicher Kohle, oder Aluminiumoxid, Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid/Aluminiumoxid vor. Die Mengen des Metalls der Gruppe VIII in dem getragenen Katalysator können 0,01–30 Gew.-% (ausgedrückt als Metall) umfassen: beispielsweise kann ein getragener Ni-Katalysator 0,01–10 oder 10–30 Gew.-% Ni umfassen.

**[0049]** Bevorzugte Katalysatoren umfassen Ru, Ni oder Pd auf Kohlenstoff, Ru auf Aluminiumoxid und Ru und Re (in relativen Gewichtsmengen von 2–6:1) auf C. Der am stärksten bevorzugte Katalysator ist Ru/C, wo beispielsweise die Menge an Ru in dem Katalysator 0,01–10 Gew.-% beträgt.

**[0050]** Die Reaktion der vorliegenden Erfindung kann, wenn die Temperatur unter 100°C liegt, in Gegenwart des Hydrierungskatalysators, im wesentlichen in Abwesenheit von Wasserstoff durchgeführt werden. Liegt die Temperatur jedoch über 100°C, wird die Reaktion bevorzugt in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt. Daher kann in einer halb-kontinuierlichen Reaktion, die das Erwärmen der Reagenzien auf eine bestimmte Temperatur umfaßt, der Wasserstoff zugegeben werden, wenn das Reaktionsgemisch eine Grenztemperatur erreicht hat. Dem ähnlich, kann der Wasserstoff in einem kontinuierlichen Verfahren, das eine Phase mit niedrigerer und höherer Temperatur umfaßt, zugegeben werden, wenn die Phase mit der höheren Temperatur erreicht ist.

**[0051]** Das/der dem Reaktor zugeführte Methanol und/oder Dimethylether kann/können kontinuierlich oder halb-kontinuierlich eingeführt werden. Bevorzugt werden das Methanol und/oder der Dimethylether dem Reaktor kontinuierlich zugeführt. Das Methanol und/oder der Dimethylether können, bevor sie in den Reaktor eingeführt werden, vorgewärmt werden. Geeignete Vorwärmtemperaturen liegen im Bereich von 30 bis 200°C. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann mit dem erwärmten Methanol/DME in Gegenwart von Zinkhalogenid entweder mit direktem Kontakt zuerst bei der Reaktionstemperatur oder mit einem Vorwärmsschritt, in dem das Methanol mit Zinkchlorid bei einer Temperatur von weniger als 100°C erwärmt wird, vor dem Erwärmen auf die Reaktionstemperatur durchgeführt werden. Der Reaktantspeisestrom kann gegebenenfalls einen Zinkhalogenid-Katalysator enthalten. Alternativ oder zusätzlich kann der Reaktor vorher mit dem Katalysator beladen werden. Ferner kann der Katalysator alternativ über einen separaten Speisestrom in den Reaktor eingeführt werden.

**[0052]** Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann in halb-kontinuierlichem Betrieb durchgeführt werden, in dem Methanol/DME mit Zinkhalogenid in einem geschlossenen Gefäß üblicherweise unter Bewegung der flüssigen Phase und insbesondere mit Stickstoff und/oder Wasserstoff in der Dampfphase erwärmt wird. Bevorzugt bildet die Dampfphase weniger als ein Drittel des Volumens der flüssigen Phase, insbesondere weniger als ein Fünftel, z. B. 5–30%, wie beispielsweise 5–20%. Die Reaktanten werden auf übliche Weise in das Gefäß gegeben, das dann unter Druck gesetzt und danach erwärmt wird, wobei der schrittweise Betrieb während der Erwärmung der Gefäßinhalte auf die Betriebstemperatur stattfindet. Das Fortschreiten der Reaktion kann wie oben beschrieben überwacht werden. Am Ende des Reaktionszeitraumes kann das Gefäß abgekühlt und seine Inhalte wie nachstehend beschrieben aufgearbeitet werden. Alternativ können die niedrigsiedenden Komponenten der Gefäßinhalte abdestilliert werden, wodurch eine Aufschlammung aus einem festen Produkt zurückbleibt, die Zinkhalogenid in Methanol/DME und gegebenenfalls Wasser umfaßt. Das feste Produkt kann in einer weiteren diskontinuierlichen Reaktion weiter verwendet werden, nachdem weiteres Methanol oder

DME zugegeben worden ist. Das Destillat aus niedrigsiedenden Komponenten kann dann nach Bedarf gereinigt werden, um so eine an Triptan und/oder Tripten reiche Fraktion rückzugewinnen.

**[0053]** Bevorzugt wird das Verfahren der vorliegenden Erfindung kontinuierlich durchgeführt. Die Reaktion kann in einem kontinuierlich gerührten Tankreaktor unter kontinuierlicher Einspeisung von Methanol/DME in einen bewegten Reaktor, der Zinkhalogenid enthält, oder einer kontinuierlichen Einspeisung von Methanol/DME und Zinkhalogenid entweder zusammen oder separat in den bewegten Reaktor stattfinden. In beiden Fällen wird kontinuierlich ein Teil des Produktes entfernt. Das Verfahren kann kontinuierlich in einem Ppropfenströmlungsreaktor oder einem Reaktor mit einem sich bewegenden Katalysatorbett, das eine erwärmte Zone eines Reaktors durchläuft, durchgeführt werden. Das durch eines der beiden kontinuierlichen Verfahren erzeugte Gemisch kann dann wie beschrieben aufgearbeitet werden.

**[0054]** Die Rückgewinnung der gewünschten Kohlenwasserstoffe aus dem Reaktionsgemisch, das Zinksalz umfaßt, kann wie folgt von statthen gehen. Wenn das Zinksalz in Lösung ist und zwei flüssige Schichten vorliegen, eine obere hydrophobe und eine untere hydrophile (die das Zink enthält), können die beiden Schichten getrennt und die obere Schicht fraktionell so destilliert werden, daß jegliches Methanol aus flüssigen Kohlenwasserstoffen abgetrennt wird. Das Methanol kann zur Wiederverwendung rückgeführt und die flüssigen Kohlenwasserstoffe als ein Mischinhaltsstoff für Benzin verwendet werden. Alternativ können die flüssigen Kohlenwasserstoffe durch fraktionelle Destillation weiter gereinigt werden, um so einen Destillationsschnitt, der reicher an Triptan oder Tripten ist, zu produzieren. Gegebenenfalls kann auch die hydrophile Schicht zur Entfernung von Methanol oder DME (gegebenenfalls mit etwas Wasser), das zur Wiederverwendung rückgeführt werden kann, destilliert werden. Das restliche Zinkmaterial in der hydrophilen Schicht ist in dem Verfahren für gewöhnlich noch immer aktiv und kann zur Wiederverwendung mindestens einmal, beispielsweise 1–4 Mal, rückgeführt werden. Zu gegebener Zeit kann das Zinkhalogenid weniger wirksam werden und bedarf der Regeneration. Dies kann durch Isolation eines Zink-enthaltenden Feststoffes aus der hydrophilen Schicht, beispielsweise durch Konzentrierung der Schicht, erfolgen, wodurch eine Feststoffaufschämmung zurückbleibt. Der Feststoff kann dann abgetrennt und zur Extraktion jeglicher vorhandener organischer Kontaminanten gegebenenfalls mit einer hydrophoben Flüssigkeit extrahiert werden. Dieses Extraktionsverfahren hinterläßt frisches Zinkhalogenid, das in dem Verfahren mit Methanol oder DME wiederverwendet werden kann. Geeignete Flüssigkeiten für den Extraktionsschritt umfassen Alkane mit 5–20 Kohlenstoffen, wie Hexan.

**[0055]** Ist andererseits mindestens etwas von dem Zinksalz in dem aus dem Reaktor entfernten Reaktionsgemisch bereits in Suspension, kann der Feststoff in der Suspension (z. B. durch Filtration) abgetrennt und extrahiert werden, wie oben beschrieben, um so wiederverwendbares Zinkhalogenid zu erhalten. Die aus dem Feststoff in dem Suspensionsreaktionsgemisch abgetrennte Flüssigkeit liegt für gewöhnlich in Form zweier flüssiger Schichten vor, die, wie oben beschrieben, getrennt und verarbeitet werden können.

**[0056]** Enthält das Reaktionsgemisch als solches oder nach der Abtrennung unlöslicher Feststoffe nur eine flüssige Phase, dann kann die flüssige Phase durch Destillation konzentriert werden, um so eine Suspension und/oder zwei flüssige Phasen zu bilden, von denen jede, wie oben beschrieben, verarbeitet werden kann.

**[0057]** In einem kontinuierlichen Verfahren wird das Kohlenwasserstoffreaktionsprodukt bevorzugt als eine flüssige Schicht flashdestilliert oder abgetrennt, wodurch eine hydrophile Schicht zurückbleibt, die das Zinkhalogenid und Methanol enthält, die, wenn letztere eine Einspeisung waren, jeweils oder beide in den Reaktor rückgeführt oder in dem Reaktor zurückbehalten werden können, insbesondere nach der Entfernung jeglichen Wassers.

**[0058]** Das Methanol oder DME werden teilweise in ein Kohlenwasserstoffreaktionsprodukt umgewandelt, das für gewöhnlich Alkane, insbesondere verzweigte Alkane, mit 4–8 Kohlenstoffen, in einer Menge von 20–70%, bevorzugt 30–65%, stärker bevorzugt 40–60%, und höhersiedende Alkane und/oder Aromaten in einer Menge von 80–30%, beispielsweise 70–35% oder bevorzugt 60–40%, enthält, wobei alle % auf der Basis des Gewichts des Kohlenwasserstoffreaktionsproduktes ausgedrückt werden.

**[0059]** Das Kohlenwasserstoffreaktionsprodukt enthält für gewöhnlich mindestens 10%, beispielsweise 10–60%, bevorzugt 20–50% Trimethyl-substituierten aliphatischen Kohlenwasserstoff mit 7 Kohlenstoffen, insbesondere Triptan, gegebenenfalls gemischt mit Tripten. Beispielsweise kann das Kohlenwasserstoffreaktionsprodukt 10–50%, bevorzugt 20–50% Triptan und bis zu 20%, beispielsweise 1–20%, bevorzugt 5–15% Tripten umfassen.

**[0060]** Das Kohlenwasserstoffprodukt kann auch Isoalkane mit 4–8 Kohlenstoffen wie Isobutan und/oder Iso-

pentan umfassen. Naphthene, Olefine und Aromaten können auch vorliegen. Diese umfassen Hexamethylbenzol. Ein bevorzugtes Kohlenwasserstoffreaktionsprodukt ist eine Mischung aus 20–50% Triptan und 5–15% Tripten. Das Kohlenwasserstoffreaktionsprodukt kann insgesamt 25–60% Trimethyl-substituierte Kohlenwasserstoffe mit 7 Kohlenstoffen, 35–5% Iso-C<sub>4</sub>- und -C<sub>5</sub>-Alkane und 35–50% höhersiedende aliphatische und aromatische und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe enthalten. Solche Mischungen bilden eine andere Ausführungsform der Erfindung.

**[0061]** Nach dem Entfernen aus dem und Rückführen des Halogenids in den Reaktor (zum Erhalt einer wirksamen Konzentration an Katalysator in dem Reaktor) kann das Kohlenwasserstoffreaktionsprodukt oder die Mischung nach Bedarf als ein Mischinhaltsstoff in Benzinen wie beispielsweise bleifreien Flugbenzinien verwendet werden, muß zunächst jedoch destilliert werden, um die Triptan- und Triptenfraktionen zu konzentrieren. Bevorzugt wird das Kohlenwasserstoffreaktionsprodukt oder die Mischung vor der Verwendung für diesen Zweck jedoch hydriert, um Tripten in Triptan umzuwandeln; Details der Bedingungen usw. wurden oben beschrieben.

**[0062]** Es gibt eine Vielzahl bevorzugter Wege zur Kommerzialisierung des Verfahrens, von denen einige nachstehend beschrieben werden.

(A) Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann das Umsetzen von Methanol und/oder DME und des Zinkhalogenids zur Bildung eines Gemisches aus Methanol und/oder DME und des Kohlenwasserstoffreaktionsproduktes umfassen. Das Kohlenwasserstoffreaktionsprodukt kann dann aus Methanol/DME, dem Zinkhalogenid oder beiden, beispielsweise durch Abtrennung als eine andere flüssige Phase oder durch Destillation abgetrennt werden. Das Kohlenwasserstoffreaktionsprodukt kann dann separat mit Wasserstoff über einem Hydrierungskatalysator, wie oben beschrieben, beispielsweise bei einem Druck von 1–10 bar und einer Temperatur von 10–100°C, bevorzugt 10–50°C, hydriert werden. Die Hydrierung wandelt das Tripten (und andere Alkene) in Triptan (und andere Alkane) um.

(B) Alternativ kann, statt das Kohlenwasserstoffreaktionsprodukt vor der Hydrierung des Produktes abzutrennen, die Hydrierung vor der Abtrennung durchgeführt werden. Nach der Hydrierung können das Triptan und anderer Alkane durch Destillation aus Methanol oder DME abgetrennt werden, das/die zur Wiederverwendung rückgeführt werden kann/können.

(C) In einer noch anderen Alternative kann die Reaktion von Methanol/DME mit dem Zinkhalogenid zumindest teilweise in Gegenwart von Wasserstoff entweder in Gegenwart oder Abwesenheit des Hydrierungskatalysators durchgeführt werden. Zum gewünschten Umwandlungszeitpunkt kann das Kohlenwasserstoffreaktionsprodukt aus dem Zinkhalogenid und gegebenenfalls aus Methanol/DME abgetrennt werden, bevorzugt gefolgt von Hydrierung über dem Katalysator, insbesondere wenn in dem Zinkhalogenidreaktions schritt kein Hydrierungskatalysator verwendet wurde. Nach Bedarf kann der Hydrierungskatalysator in beiden Schritten verwendet werden. Enthält das Kohlenwasserstoffreaktionsprodukt kein Tripten, wird das Kohlenwasserstoffreaktionsprodukt bevorzugt aus dem Zinkhalogenid und gegebenenfalls aus Methanol/DME ohne weitere Hydrierung abgetrennt.

**[0063]** In all diesen drei Alternativen (A) bis (C) wird das Nebenprodukt Wasser in einer Dampfphase aus dem Zinkhalogenidkatalysator abgetrennt, der in einer flüssigen oder festen Phase gehalten wird.

**[0064]** Nach Bedarf kann die Reaktion der vorliegenden Erfindung in zwei Schritten durchgeführt werden. Dies ist besonders dann von Nutzen, wenn Methanol als Ausgangsmaterial eingesetzt wird, oder wenn der Zinkhalogenidkatalysator wenig aktiv ist. Der erste Schritt kann bei weniger als 100°C durchgeführt werden, um so die Umwandlung des Methanol-Ausgangsmaterials zu bewirken. Der zweite Schritt kann bei mehr als 100°C durchgeführt werden, um so zumindest einige verzweigte C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffe zu bilden. Nach Bedarf kann das Methanol bei weniger als 100°C in Gegenwart eines Dehydratisierungsmittels vor dem ersten Reaktionsschritt erwärmt werden. Dies ist insbesondere dann von Nutzen, wenn die Reaktion in einem halb-kontinuierlichen Reaktor durchgeführt wird, oder wenn ein kontinuierlicher Reaktor mit nur einem Zinkhalogenid-Festbett eingesetzt wird.

**[0065]** In einer weiteren Ausführungsform liefert die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Hydrierung, das die Hydrierung mit Wasserstoff und einem Hydrierungskatalysator umfaßt, einer Mischung, umfassend Triptan und Tripten in einem Gewichtsverhältnis von 20–50:1–20, wie 20–50:5–15. Die Mischung umfaßt bevorzugt auch Isoalkane mit 4–8 Kohlenstoffen (z. B. in einer Menge von 10–60% aller von Triptan, Tripten und anderer Isoalkane) und enthält speziell auch Alkane, Cycloalkane und Aromaten mit einem Sp. von mehr als 85°C in einer Gewichtsmenge von 35–50%, basierend auf allen von Mischung, Isoalkanen und höhersiedenden Komponenten.

**[0066]** Bevorzugt wird die Mischung durch das Umsetzen von Methanol und/oder DME mit dem Zinkhalogenid in dem Verfahren der Erfindung mit oder ohne Abtrennung des Kohlenwasserstoffreaktionsproduktes gefertigt.

**[0067]** Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen und anhand der Zeichnungen, in denen die [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) schematische Diagramme eines Apparates sind, der zur Durchführung der vorliegenden Erfindung geeignet ist, veranschaulicht. [Fig. 3](#) zeigt einen Graphen aus Analysen von Zusammensetzungen, die während kontinuierlicher Reaktionen vorgenommen wurden. [Fig. 4](#) stellt schematisch einen Apparat für die kontinuierliche Herstellung und Rückgewinnung von Triptan dar.

**[0068]** Bezüglich der Zeichnungen zeigt [Fig. 1](#) einen Apparat, der zur Durchführung einer ersten Ausführungsform des Verfahrens der vorliegenden Erfindung geeignet ist. Der Apparat umfaßt einen zylindrischen Reaktor **10**, der durch eine Reihe von Platten **16** und **18** in eine Reaktionszone **12** und eine Trennzone **14** geteilt ist. Die Platte **18** ist ein Prallblech, das an einem Band vertikal zum horizontalen Kreisquerschnitt des Reaktors positioniert ist. Die Platte **16** ist eine schräge Platteneinheit an einem Winkel zur Horizontale. Die Trennzone **14** steht über einen oberen Einlaß **22** und einen unteren Auslaß **24** in Flüssigkeitsverbindung mit der Reaktionszone **12**.

**[0069]** Im Betrieb wird ein Reaktantenstrom, der Methanol umfaßt, kontinuierlich durch den Einlaß **20** in die Reaktionszone **12** gespeist. Ein Gas, das beispielsweise Wasserstoff umfaßt, und rückgeführter Dimethylether werden durch den Einlaß **25** in den Reaktor **10** geblasen. Die Reaktionszone **12** wird bei 200°C und einem Druck von 13 bar gehalten. Unter den Reaktionsbedingungen reagiert Methanol in Gegenwart eines Katalysators, der Zinkiodid umfaßt, unter Erzeugung eines Gemisches, das Wasser, Kohlenwasserstoffe (umfassend Triptan) und nicht umgesetztes Methanol umfaßt.

**[0070]** Die Reaktionszone **12** ist in Flüssigkeitsverbindung mit der Trennzone **14**. Demgemäß kann, nachdem die Inhalte der Reaktionszone **12** den Füllstand P erreicht haben, zumindest ein Teil des in der Reaktionszone **12** erzeugten Produktgemisches über den Einlaß **22** frei in die Trennzone **14** fließen. In der Trennzone **14** wird das Produktgemisch vor der durch den Gasstrom erzeugten Bewegung geschützt. So kann sich das Produktgemisch in der Trennzone **14** absetzen und in eine leichte hydrophobe Phase und eine schwerere hydrophile Phase trennen. Die hydrophobe Phase umfaßt Kohlenwasserstoffe, einschließlich etwas von dem Triptanprodukt, und wird zur weiteren Reinigung (nicht gezeigt) kontinuierlich über die Leitung **26** aus der Trennzone rückgewonnen. Die hydrophile Phase umfaßt das nicht umgesetzte Methanol und wird zur Wiederverwendung über den Auslaß **24** in die Reaktionszone **12** rückgeführt.

**[0071]** Über der hydrophoben Phase liegt auch eine Dampfphase vor. Diese Dampfphase umfaßt auch das meiste des Triptans und der Wasserprodukte. Daher wird der Dampf durch den Auslaß **27** aus dem Reaktor **10** rückgewonnen und kondensiert (nicht gezeigt) und durch Destillation gereinigt (nicht gezeigt).

**[0072]** [Fig. 2](#) zeigt einen Apparat, der zur Durchführung einer zweiten Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung geeignet ist. Der Apparat umfaßt einen Reaktor **110**, der durch ein horizontales 1-mm-Gitter **116** in eine erste Reaktionszone **112** und eine Trennzone **114** eingeteilt ist. Der Reaktor ist mit einem Satz Prallblechen **118**, **120** und einem mechanischen Rührer **122** ausgestattet. Der Rührer **122** erstreckt sich in die Reaktionszone **112**. Der Reaktor ist mit zwei Einlässen **124** und **134** für Flüssigkeitseinspeisungen und einem optionalen Einlaß **136** für Gas ausgestattet. Der Reaktor ist des weiteren mit einem Auslaß **140** für die erste flüssige Phase, einem Auslaß **130** für die Gasphase (und die zweite flüssige Phase, sofern vorhanden) und einem zweiten optionalen Gasauslaß **138** ausgestattet. Die Auslässe **138** und **130** sind miteinander verbunden und führen in einen Produkttopf **144**. Der Auslaß **130** für die Gas-/zweite flüssige Phase ist mit einer Spülung mit einer organischen Verbindung (n-Hexan) **142** ausgestattet.

**[0073]** Bei Betrieb wird der Reaktantenstrom, der Methanol und/oder Dimethylether (DME) umfaßt, kontinuierlich durch den Einlaß **124** in die Reaktionszone **112** gespeist. Die Inhalte der Reaktionszone **112** werden mit dem mechanischen Rührer **122** bewegt. Die Reaktionszone **112** wird bei 200°C gehalten. Unter den Reaktionsbedingungen reagieren Methanol und/oder DME in Gegenwart des Katalysators, der Zinkiodid umfaßt, unter Erzeugung eines Gemisches, das Wasser, Kohlenwasserstoffe (einschließlich Triptan) und nicht umgesetztes Methanol umfaßt.

**[0074]** Die Inhalte des Reaktors **110** können durch die Öffnungen **132** des Gitters **116** frei zwischen der Reaktionszone **112** und der Trennzone **114** fließen. Das Gitter **116** schützt jedoch das Produktgemisch in der Trennzone zumindest teilweise vor der vollständigen Kraft der Bewegung, die durch den Rührer **122** erzeugt

wird. So kann sich das Produktgemisch in der Trennzone **114** absetzen und in eine schwerere hydrophile Phase **128** (erste flüssige Phase) und eine optionale leichte hydrophobe Phase **126** (zweite flüssige Phase) trennen. Die hydrophobe Phase **126**, sofern vorhanden, umfaßt schwerere Kohlenwasserstoffe und wird über die Leitung **130** kontinuierlich aus der Trennzone rückgewonnen. Die schwerere flüssige Phase umfaßt den Zinkiodid-Katalysator, Wasser, Methanol usw. Der Reaktor enthält außerdem eine Dampfphase **146**, die Dimethylether, Wasser und Kohlenwasserstoffe, einschließlich Triptan, umfaßt. Diese Dampfphase (die Wasser und Triptan umfaßt) wird durch den Auslaß **130** zusammen mit der zweiten flüssigen Phase, sofern vorhanden, oder durch die Leitung **138** entfernt. Das Triptanprodukt kann aus der Dampfphase durch Kondensationsdestillation (nicht gezeigt) rückgewonnen werden.

**[0075]** Unter Verwendung der Ausrüstung wie in [Fig. 2](#) gezeigt (Durchlaufeinheit – OTU), wurden kontinuierliche Experimente durchgeführt, in denen ein Dimethyletherreaktant kontinuierlich eingespeist und die Reaktionsprodukte (einschließlich Wasser und Triptan) und nicht umgesetzter Dimethylether kontinuierlich entfernt wurden. [Fig. 2](#) veranschaulicht die Ausrüstung, wobei durch den Einlaß **134** optional eine Iodwasserstofflösung in dem Reaktor bereitgestellt wird, um so in dem Reaktor eine wirksame Konzentration an Katalysator, der Zinkhalogenid umfaßt, aufrechtzuerhalten. Der Reaktor (**110**), die Innenausrüstung {Rührer (**122**), Prallbleche (**118**) und Gitterplatte (**116**)} und die Produktentnahmleitung (**130**) wurden aus Hastelloy<sup>TM</sup> B2 konstruiert. Die restlichen Leitungen waren aus 316L-Edelstahl. Der Reaktor hatte ein Volumen von 300 ml; mit einem Volumen bei Normalbetrieb von 200 ml. Erwärm wurde mittels eines Heizmantels (nicht gezeigt), wobei die Temperatur unter Verwendung eines inneren Temperaturmeßstuzens/Thermoelements gesteuert wurde. Der Reaktordruck wurde durch einen Druckgeber an der optionalen Speisegasleitung gemessen und unter Verwendung entweder des Ventils an der Flüssigkeit/Dampf/Gas-Entnahmleitung **130** und/oder des Ventils an der Dampf/Gas-Entnahmleitung **138** gesteuert. Zur Anzeige der Flüssigkeitsgrenzfläche in dem Reaktor wurde eine/ein Nukleonenquelle/Detektor (nicht gezeigt) verwendet. Um inniges Mischen der Katalysatorphase und der Reaktanten sicherzustellen, wurde ein Gasdispersionsrührer (**122**) verwendet. Die Kombination von Rührergestaltung/Rotationsgeschwindigkeit, Gitterplattegröße und Prallblechkonfiguration stellte das Mischen in der ersten Reaktionszone (**112**) und Abtrennung der Katalysatorphase und der hydrophoben Produktphase (**126**) über der Gitterplatte sicher. Das aus dem Reaktor entfernte Produkt wurde zur Abtrennung aus dem Abgas abgekühlt und in einem Produkttopf (nicht gezeigt) gesammelt. Das zweiphasige Produkt wurde abgelassen und durch Standard-Analysetechniken analysiert.

#### Beispiel 1

**[0076]** Der Reaktor wurde mit 200 ml eines Gemisches aus Zinkiodid und Methanol in einem Molverhältnis von 1:2 beladen. Nach Verschließen des Reaktors wurde die Rührergeschwindigkeit auf 1000 U/min eingestellt und die Inhalte auf 200°C erwärmt. Nach 2 Stunden unter diesen Bedingungen wurde mit der Dimethyletherspeisung in den Autoklaven bei einer Geschwindigkeit von 53 g/h begonnen. Flüssigkeit/Dampf/Gas wurde über die Leitung **130** aus dem Reaktor entfernt, um so den Druck zu steuern und die flüssigen Inhalte in dem Reaktor bei einer konstanten Speisegeschwindigkeit und -temperatur zu halten. Nach 24 Stunden Betrieb wurde die Einheit stillgelegt, die Dimethyletherspeisung wurde gestoppt und der Reaktor wurde abgekühlt. Das Abgas aus der OTU war vorwiegend nicht umgesetzter Dimethylether. Die Ergebnisse aus diesem Beispiel sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben. Die kumulative Ausbeute an Triptylprodukten (Triptan plus Tripten) im Verlauf der Zeit ist in [Fig. 3](#) gezeigt.

#### Beispiel 2

**[0077]** Dieses Beispiel wurde unter Verwendung derselben Vorgehensweise wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer daß gleichzeitig mit dem Dimethylether wässrige Iodwasserstoffsäure in den Reaktor gespeist wurde. Des weiteren betrug die Dimethylethereinspeisungsgeschwindigkeit 59 g/h. Nach 44 Stunden Betrieb wurde die Dimethylethereinspeisung gestoppt. Das Abgas aus der OTU war vorwiegend nicht umgesetzter Dimethylether. Die Ergebnisse aus diesem Beispiel sind in den Tabellen 1 und 3 angegeben. Die kumulative Ausbeute an Triptylprodukten im Verlauf der Zeit wird in [Fig. 3](#) dargestellt. Dieses Beispiel demonstriert, daß die Zugabe von Iodid zu dem System dem Verlust von Methyliodid aus dem System entgegenwirkt und so in dem Reaktor eine wirksame Konzentration an Katalysator, der Zinkiodid umfaßt, aufrechterhält. Dies verbessert die Ausbeute an Triptylspezies.

Tabelle 1

	Beispiel 1	Beispiel 2
Dauer, h	24	38
Durchschnittlicher Reaktordruck, barg	12,6	10,4
Temperatur, °C	200	200
Dimethyletherreinspeisung g/h	53	59
Hl-Einspeisung, g/h	0	1,3
Abgasgeschwindigkeit, g/h	46	47
wässriges Produkt		
Gewicht, g	108	262
Wasser, Gew.-%	59	49
Methanol, Gew.-%	34	37
Dimethylether, Gew.-%	5	5
Kohlenwasserstoffprodukt		
Gewicht, g	54	116
Triptan, Gew.-%	7,5	7,1
Tripten, Gew.-%	8,1	9,9

Tabelle 2

Beispiel 1					
vergangene Zeit h	Triptenherstellung	Triptanherstellung	kumulative Herstellung		
			Tripten g	Triptan g	Triptyle g
4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
8	1,1	1,0	1,2	1,0	2,2
12	1,0	0,9	2,2	1,9	4,1
16	1,1	1,0	3,3	2,9	6,2
20	0,7	0,6	3,9	3,5	7,5
24	0,5	0,5	4,4	4,0	8,4

Tabelle 3

Beispiel 2					
vergangene Zeit h	Triptenherstellung	Triptanherstellung	kumulative Herstellung		
			Tripten g	Triptan g	Triptyle g
6	1,9	0,6	1,9	0,6	2,6
10	2,0	1,6	4,0	2,2	6,1
14	0,8	0,6	4,8	2,7	7,6
18	2,3	1,7	7,1	4,4	11,5
22	1,9	1,5	9,0	5,9	14,9
26	1,3	1,1	10,3	7,0	17,3
30	0,6	0,6	10,9	7,6	18,5
38	0,5	0,6	11,5	8,2	19,7

**[0078]** [Fig. 4](#) stellt in schematischer Form einen Apparat zur kontinuierlichen Herstellung und Rückgewinnung von Triptan dar. Unter Betrachtung von [Fig. 4](#) umfaßt der Apparat einen Reaktor (30), der geeigneterweise ein adiabatischer Reaktor ist oder über wärmeabführende Kühlschlängen (nicht gezeigt) verfügt, die bis zu 20% der Reaktionswärme abführen können. Der Reaktor (30) ist mit einem Speiseeinlaß (33) ausgestattet, der mit einem Speisevorwärmer (31) versehen ist, durch den bei Betrieb zusammentreffend Rücklaufgase, bereitgestellt durch die Verfahrensleitung (32), frisches Methanol und/oder Dimethylether durch die Verfahrensleitung (34) und Rücklaufmethanol durch die Verfahrensleitung (35) laufen. Bei Betrieb reagieren in dem Reaktor das Methanol und/oder der Dimethylether in Gegenwart eines Katalysators, der Zinkiodid umfaßt, unter Erzeugung eines Gemisches, das Wasser, Kohlenwasserstoffe und nicht umgesetztes Methanol umfaßt. Bei Betrieb enthält der Reaktor eine obere hydrophobe flüssige Phase, eine untere hydrophile flüssige Phase, umfassend den Zinkiodid-Katalysator, und eine Dampfphase, umfassend Wasser und Triptanprodukte.

**[0079]** Der Reaktor ist mit einem Auslaß (36) für die hydrophobe flüssige Phase ausgestattet. Der Reaktor ist mit einem Auslaß (37) für die Dampfphase, die im Betrieb durch den Speisevorwärmer läuft, ausgestattet. Bei Betrieb läuft die hydrophobe flüssige Phase aus dem Reaktor aus dem Auslaß (36) durch den Zwischenküller (38) zur Waschsäule (39), wo sie mit Rücklaufwasser, das aus Verfahrensleitung (40) kommt, gewaschen wird. Das Waschwasser extrahiert Iodidverbindungen, die bei Betrieb durch die Leitung (41) in den Reaktor zurückgeführt werden, um so eine wirksame Konzentration an Katalysator, der Zinkiodid umfaßt, in dem Reaktor aufrechtzuerhalten. Die gewaschene flüssige Phase läuft durch Leitung (43) in die Verdampfungseinheit (42), aus der ein schweres flüssiges Produkt über Leitung (44) extrahiert wird. Bei Betrieb wird der Dampf aus der Verdampfungseinheit (42) in den Dekanter (45) geführt.

**[0080]** Die Dampfphase, die Wasser und Kohlenwasserstoffe, einschließlich Triptan, anfaßt, wird aus dem Reaktor durch den Speisevorwärmer (31) zur Destillationssäule (46) entfernt. Die kondensierte Flüssigkeit aus dem Vorwärmer (31) wird durch Verfahrensleitung (74) in den Dampfraum des Reaktors als Spray zurückgeführt, um so das Schäumen und/oder die Sublimation von Hexamethylbenzol zu unterdrücken. Über die Leitung (32) wird aus dem Kopf der Säule (46) Rücklaufgas in den Reaktor geführt. Das Rücklaufgas umfaßt Wasserstoff, Dimethylether, Methyliodid und große Mengen Kohlenwasserstoffe. Außerdem wird aus dem Kopf der Säule (46) kondensierbares Material entnommen, das als Rückfluß in die Säule (46) über Leitung (47) zurückgeführt wird, und ein Teil des kondensierten Materials wird zum Butanverdampfer (48) geführt, aus dem die Flüssigkeit zum Teil über Verfahrensleitung (49) rückgeführt wird, um so das kondensierte Material im Kopf der Säule (46) zu vereinigen, und ein Teil wird zur Entfernung von Verunreinigungen wie Dimethylpentan über die Leitung (50) gespült. Der Dampf aus dem Butanverdampfer (48) wird über Verfahrensleitung (51) zur Butanwäsche (52) geführt, aus deren Kopf das Butanprodukt über Verfahrensleitung (53) entfernt wird. Die Wäsche wird bei Betrieb über Leitung (54) mit Rücklaufwasser versorgt. Der Grundbestandteil aus der Butanwäsche wird über Verfahrensleitung (55) durch den Öl-Dekanter (56) rückgeführt. Die dekantierte Ölphase aus dem Dekanter (56) wird mit dem Grundbestandteil aus dem Butanverdampfer (48) vereinigt. Die wässrige Phase aus dem Dekanter wird woandershin geschickt („Wasserdestillationsanlage“ (64)).

**[0081]** Bei Betrieb wird die obere Phase aus dem Dekanter (45) über Verfahrensleitung (57) in den Extraktor (58), der ein Mehrstufen-Gegenstrom-Flüssig-Flüssig-Extraktor ist, geführt und mit Methanol, bereitgestellt über Verfahrensleitung (59), wässrigem Methanol, bereitgestellt über Leitung (68), und Wasser, bereitgestellt

über Leitung (66), extrahiert, wodurch ein Kopfprodukt, das über Leitung (60) zur „Reindestillieranlage“, Destillationssäule (61) geführt wird, und ein Bodenprodukt, das über Leitung (73) zum Dekanter (56) geführt wird, erzeugt werden. Aus dem Kopf der „Reindestillieranlage“ (61) wird ein gemischtes C5/C6-Kohlenwasserstoffprodukt über Verfahrensleitung (62) entnommen. Aus dem Boden der „Reindestillieranlage“ wird ein roher Triptanproduktstrom über Verfahrensleitung (63) entnommen.

**[0082]** Die Destillationssäule einer „Wasserdestillieranlage“ (64) wird zur Aufnahme von Material aus dem Ölabsetzer (56) über Verfahrensleitung (65) und Wasserphase aus dem Dekanter (45) bereitgestellt. Der Boden der „Wasserdestillieranlage“ wird zum Teil zur Versorgung der Flüssigphasenwäsche (39) mit Wäsche über Verfahrensleitung (40), zum Teil zur Versorgung der „Butanwäsche“-Einheit (52) mit Wäsche über Verfahrensleitung (54), zum Teil zur Versorgung des Extraktors (58) mit Wasserspeisung über Verfahrensleitung (66) verwendet, und der Rest wird als Abfall über Verfahrensleitung (67) ausgeworfen. Über Verfahrensleitung (68) wird außerdem ein flüssiger Seitenabzug aus der Säule (64) als Speisung des Extraktors (58) entnommen.

**[0083]** Bei Betrieb wird rohes Triptan aus dem Boden der „Reindestillieranlage“ (61) entnommen und über Verfahrensleitung (63) in die „Triptan-Destillieranlage“, Destillationssäule (69), überführt. Aus dem Kopf der Säule (69) wird über Verfahrensleitung (70) ein reines Triptanprodukt entnommen. Aus dem Seitenabzug (71) der Destillationssäule (69) wird ein C8-Kohlenwasserstoffprodukt entnommen. Aus dem Boden der „Triptan-Destillieranlage“ (69) wird über Verfahrensleitung (72) ein Rücklaufstrom in den Flüssigphasenverdampfer (42) geführt.

**[0084]** Der in [Fig. 4](#) gezeigte Apparat kann zur Herstellung und Rückgewinnung von Triptan aus Methanol verwendet werden.

#### Weitere Experimente

**[0085]** In diesen Experimenten wurden diskontinuierliche Reaktionen durchgeführt. Sie sind daher nicht erfundungsgemäß. Sie können jedoch zur Veranschaulichung der Wege zum Halten einer wirksamen Konzentration des Katalysators, der Zinkhalogenid umfaßt, verwendet werden.

**[0086]** Die folgenden Experimente veranschaulichen Reaktionen von Methanol in Gegenwart von Zinkoxid, die Wirkung von Zinkoxid auf die Bildung von Kohlenwasserstoffen und eine Reaktion, ausgehend von Methyliodid und Zinkoxid. Das letzte Experiment veranschaulicht die Wichtigkeit der Rückführung von Iodid für das Halten des Katalysators in aktiver Form oder in einer wirksamen Konzentration.

**[0087]** Ein Hastelloy B2-Autoklav wurde mit Reaktanten in den in Tabelle 4 gezeigten Gewichtsteilen beladen. Der Autoklav wurde mit Stickstoff auf 13 barg unter Druck gesetzt, auf 200°C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten, während das Reaktionsgemisch gerührt wurde. Die Gesamtreaktionszeit vom Beginn der Erwärmung der Reaktion bis zum Beginn des Abkühlens der Reaktion wird in Tabelle 4 gezeigt. Nach dem Abkühlen auf Umgebungstemperatur wurden die Reaktionsprodukte rückgewonnen und die Kohlenwasserstoffschicht isoliert und analysiert. Die Menge der Kohlenwasserstoffschicht und die Gesamtselektivität für Triptan, basierend auf Methylspezies, die in den Autoklaven geladen wurde, sind in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

Ref.	MeOH g	Zinkiodid g	Methyliodid g	Zinkoxid g	Zeit h	Kohlenwasserstoff gesamt g	Triptylselektivität %
G100899	14,7	75	0	0	2	4,1	26
D280700	15,0	75	0	1	2	2,9	13
D080600	15,0	42	0	10	2	0,0	0
G12299	0,0	0	60	20	4	3,7	12

**[0088]** Die folgenden Experimente veranschaulichen eine Reaktion in Gegenwart zusätzlicher aromatischer Kohlenwasserstoffe als Initiatoren und daher als Komponenten, die zum Halten des Zinkhalogenid-Katalysators in aktiver Form oder in einer wirksamen Konzentration verwendet werden können.

**[0089]** Ein dickwandiges Glasreaktionsgefäß wurde mit Zinkiodid, Methanol und aromatischem Kohlenwasserstoff in den in Tabelle 5 gezeigten Gewichtsteilen beladen. Das Reaktionsgemisch bestand aus einer klaren flüssigen Phase und einer festen Phase. Das Reaktionsgefäß wurde verschlossen und in einem Ofen, der bei der Reaktionstemperatur gehalten wurde, plaziert. In diesen Experimenten wurden die Reaktionsröhren nicht bewegt. Am Ende der Reaktionszeit wurden die Reaktionsröhren aus dem Ofen entfernt und konnten auf Umgebungstemperatur abkühlen. Nach der Reaktion und dem Abkühlen bestand das Reaktionsgemisch aus einer festen Phase und einer oder zwei flüssigen Phasen. Das Röhrchen wurde weiter abgekühlt, geöffnet und die Inhalte mit Chloroform (5 Teile) und Wasser (3 Teile) extrahiert. Die beiden homogenen flüssigen Phasen wurden analysiert, und die Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt. Die Analysen für (MeOH + DME), alle Kohlenwasserstoffe und Triptylspezies sind Gew.-%-Werte, die aus der Normalisierung der Komponenten, die in die Chloroformphase extrahiert wurden, stammen.

Tabelle 5

Ref.	aromatische Kohlenwasserstoffe (g)	Zinkiodid (g)	MeO H (g)	Zeit min	TC	MeO H + DME Gew.-%	Kohlenwasserstoffe gesamt Gew.-% ¶	Triptyl Gew.-%	Triptyl Sel. <sup>†</sup> %
WF37 /02		12	2,4	74	200	*	*	*	*
WF35 /02	HMB	0,01	12,1	2,44	90	200	68,33	19	4,91 27
WF35 /04	HMB	0,10	12,1	2,62	90	200	10,11	72	3,82 25
WF42 /01	HMB	0,10	10,09	2,05	160	180	45,83	41,59	7,63 25
WF34 /02	Mesitylen	0,34	12,09	2,41	50	200	11,34	72,27	7,93 19
WF26 /03	TTBB	1,22	8,11	1,61	90	200	11,68	82,29	3,93 20

\* während dieser Reaktionszeit hat sich keine Kohlenwasserstoffsicht gebildet

¶ Gesamtgehalt Kohlenwasserstoffe = 100 – DME (Gew.-%) – MeOH (Gew.-%) – Mel (Gew.-%)

† Selektivitäten schließen aromatischen Initiator von Berechnung aus;

HMB – Hexamethylbenzol; TTBB – Tri-tert-butylbenzol

**[0090]** Das folgende Experiment veranschaulicht eine Reaktion in Gegenwart eines zusätzlichen Reaktionsproduktes als Initiator und daher als Komponenten, die zum Halten des Zinkhalogenid-Katalysators in aktiver Form oder in einer wirksamen Konzentration verwendet werden können.

**[0091]** Ein dickwandiges Glasreaktionsgefäß wurde mit Zinkiodid (10 Teile), Methanol (2 Teile) und Reaktionsprodukt, das das Kohlenwasserprodukt aus einer kontinuierlichen Reaktion, wie in Beispiel 1 beschrieben, ist, (0,1 Teile) wie in Tabelle 5 gezeigt, beladen. Das Reaktionsgemisch bestand aus einer klaren flüssigen Phase und einer festen Phase. Das Reaktionsgefäß wurde verschlossen und in einem Ofen bei der Reaktionstemperatur plaziert. Am Ende der Reaktionszeit wurde das Reaktionsröhren aus dem Ofen entfernt und konnte auf Umgebungstemperatur abkühlen. Nach der Reaktion und dem Abkühlen bestand das Reaktionsgemisch aus einer festen Phase und einer oder zwei flüssigen Phasen. Das Röhrchen wurde weiter abgekühlt, geöffnet und die Inhalte mit Chloroform (5 Teile) und Wasser (3 Teile) extrahiert. Die beiden homogenen flüssigen Phasen wurden analysiert, und die Ergebnisse sind in Tabelle 6 gezeigt. Die Analysen für (MeOH + DME), alle Kohlenwasserstoffe und Triptylspezies sind Gew.-%-Werte, die aus der Normalisierung der Komponenten, die in die Chloroformphase extrahiert wurden, stammen.

Tabelle 6

Ref.	Zinkiodid g	MeOH g	zugegebener Kohlenwasserstoff g	Zeit min	TC	MeOH + DME Gew.-%	Kohlenwasserstoffe, gesamt Gew.-%	Triptyl Gew.-%	Triptyl-Sel. %
WF37/02	12	2,4	0	74	200				
WF54/02	10	2,0	0,1	37	200	8,78	74,46	13,62	18

\* während dieser Reaktionszeit hat sich keine Kohlenwasserstoffsicht gebildet

**[0092]** Die folgenden Experimente veranschaulichen Reaktionen in Gegenwart zugegebener Alkohole als Initiatoren und daher als Komponenten, die zum Halten des Zinkhalogenid-Katalysators in aktiver Form oder in einer wirksamen Konzentration verwendet werden können.

**[0093]** Ein dickwandiges Glasreaktionsgefäß wurde mit Zinkiodid, Methanol und einem Alkohol oder Ether, wie in Tabelle 4 gezeigt, beladen. Das Reaktionsgemisch bestand aus einer klaren flüssigen Phase und einer festen Phase. Das Reaktionsgefäß wurde verschlossen und in einem Ofen bei der Reaktionstemperatur platziert. Am Ende der Reaktionszeit wurde das Reaktionsröhrchen aus dem Ofen entfernt und konnte auf Umgebungstemperatur abkühlen. Nach der Reaktion und dem Abkühlen bestand das Reaktionsgemisch aus einer festen Phase und einer oder zwei flüssigen Phasen. Das Röhrchen wurde weiter abgekühlt, geöffnet und die Inhalte mit Chloroform (5 Teile) und Wasser (3 Teile) extrahiert. Die beiden homogenen flüssigen Phasen wurden analysiert, und die Ergebnisse sind in Tabelle 7 gezeigt. Die Analysen für (MeOH + DME), alle Kohlenwasserstoffe und Triptylspezies sind Gew.-%-Werte, die aus der Normalisierung der Komponenten, die in die Chloroformphase extrahiert wurden, stammen.

Tabelle 7

Ref.	Alkohol/Ether g	Alkohol/Ether g	ZnI <sub>2</sub> g	MeOH g	H <sub>2</sub> O g	Zeit min.	DME + MeOH Gew.-%	Kohlenwasserstoffe gesamt Gew.-%	Triptyl Gew.-%	Triptyl Sel. <sup>†</sup> %
WF15/04			52,7	15,3		197	*	*	*	*
WF10/07	EtOH	2,64	41,03	8,79	1,01	155	34	56,34	13,44	24
WF12/01	IPA	3,65	45,29	7,79	2,18	30	20,15	75,87	6,18	8
WF12/04	IPA	3,65	45,29	7,79	2,18	55	9,74	88,06	11,76	14
WF13/01	2-BuO H	2,25	42,87	9,03	1,64	30	25,15	69,83	11,09	16
WF13/04	2-BuO H	2,25	42,87	9,03	1,64	60	8,22	84,44	16,8	20
WF9/08	MTBE	2,08	32,18	8,32	0	35	42,16	55,56	5,30	10

\* während der Reaktionszeit hat sich keine Kohlenwasserstoffsicht gebildet

† Triptylselektivitäten berechnet unter Ausschluß der Ausgangsmaterialien, die von dem Initiator stammen, wie der entsprechende Ether von Alken.

### Patentansprüche

1. Kontinuierliches oder halb-kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Triptan und/oder Tripten aus Methanol und/oder Dimethylether in Gegenwart einer wirksamen Konzentration an Katalysator, der Zinkhalogenid umfaßt und für die Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether in Triptan und/oder Tripten aktiv ist, in einem Reaktor, wobei in dem Verfahren gleichzeitig erzeugtes Wasser im Verlauf der Reaktion aus dem Reaktor entfernt und als eine Dampfphase von dem Katalysator abgetrennt wird, während der Katalysator in einer flüssigen oder festen Phase bleibt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Abtrennen des Wassers in der Dampfphase von dem Katalysator in einer flüssigen/festen Phase in dem Reaktor durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Abtrennen des Wassers in der Dampfphase von dem Katalysator in einer flüssigen/festen Phase in Downstream-Produktrückgewinnungsstufen unter Rückführung des Katalysators in den Reaktor durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Katalysator in dem Reaktor in aktiver Form und in wirksamer Konzentration gehalten wird, indem Halogenidverbindungen aus der/den Downstream-Produktrückgewinnungsstufe(n) in den Reaktor zurückgeführt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das Verfahren das Erwärmen einer organischen Speisung, umfassend mindestens eines von Methanol und Dimethylether, in Gegenwart eines Katalysators, umfassend Zinkhalogenid, bei einer Temperatur von mindestens 100°C zur Herstellung eines Gemisches, umfassend (i) Methanol und/oder Dimethylether und (ii) ein Kohlenwasserstoff-Reaktionsprodukt, umfassend den Kohlenwasserstoff, umfaßt, und wobei in dem Verfahren der Katalysator in dem Reaktor in wirksamer Form und in einer wirksamen Konzentration gehalten wird.
6. Verfahren zur Herstellung eines Produktes, umfassend einen verzweigtkettigen Kohlenwasserstoff mit 7 Kohlenstoffen, das mindestens eines von Triptan und Tripten ist, wobei das Verfahren das Erwärmen einer organischen Speisung, umfassend mindestens eines von Methanol und Dimethylether, in Gegenwart eines Zinkhalogenids bei einer Temperatur von mindestens 100°C zur Herstellung eines Gemisches, umfassend (i) Methanol und/oder Dimethylether und (ii) ein Reaktionsprodukt, umfassend den Kohlenwasserstoff, umfaßt, und wobei in dem Verfahren gleichzeitig erzeugtes Wasser im Verlauf der Reaktion aus dem Reaktor entfernt wird.
7. Kontinuierliches oder halb-kontinuierliches Verfahren nach Anspruch 6 zur Herstellung eines Produktes, umfassend einen verzweigtkettigen Kohlenwasserstoff mit 7 Kohlenstoffen, das mindestens eines von Triptan und Tripten ist, wobei das Verfahren das Erwärmen einer organischen Speisung, umfassend mindestens eines von Methanol und Dimethylether, in Gegenwart eines Katalysators, umfassend Zinkhalogenid, bei einer Temperatur von mindestens 100°C zur Herstellung eines Gemisches, umfassend (i) Methanol und/oder Dimethylether und (ii) ein Kohlenwasserstoff-Reaktionsprodukt, umfassend den Kohlenwasserstoff, umfaßt, und wobei in dem Verfahren der Katalysator in dem Reaktor in wirksamer Form und in einer wirksamen Konzentration gehalten wird und gleichzeitig erzeugtes Wasser im Verlauf der Reaktion aus dem Reaktor entfernt wird.
8. Verfahren zur Herstellung eines Produktes, das einen verzweigtkettigen Kohlenwasserstoff mit 7 Kohlenstoffen umfaßt, das mindestens eines von Triptan und Tripten ist, welches das Erwärmen einer organischen Speisung, umfassend mindestens eines von Methanol und Dimethylether (DME), in Gegenwart eines Zinkhalogenids zur Herbeiführung einer Reaktion und das Stoppen der Reaktion vor der vollständigen Umwandlung des Methanols oder Dimethylethers und das Rückgewinnen des Kohlenwasserstoffes umfaßt, und wobei in dem Verfahren gleichzeitig erzeugtes Wasser im Verlauf der Reaktion aus dem Reaktor entfernt wird.
9. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Triptan und/oder Tripten, wobei das Verfahren das Einspeisen eines Reaktantenstroms, umfassend Methanol und/oder Dimethylether, in einen Reaktor, und das Kontaktieren des Reaktantenstroms mit einem Zinkhalogenid-Katalysator in dem Reaktor zur Herstellung eines Produktgemisches, umfassend Triptan und/oder Tripten, umfaßt; dadurch gekennzeichnet, daß das Produktgemisch eine erste flüssige Phase und eine zweite flüssige Phase

umfaßt und gleichzeitig erzeugtes Wasser im Verlauf der Reaktion aus dem Reaktor entfernt wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei ein Gemisch aus Methanol und Dimethylether verwendet wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 10, wobei das Zinkhalogenid aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Zinkiodid, Zinkbromid und Gemischen davon.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Kohlenwasserstoffe in den Reaktor eingeführt werden, die Methyl-substituierte Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus aliphatischen cyclischen Verbindungen, aliphatischen heterocyclischen Verbindungen, aromatischen Verbindungen, heteroaromatischen Verbindungen und Gemischen davon, und bevorzugt Methylbenzole wie Hexamethylbenzol und/oder Pentamethylbenzol, umfassen, um die Reaktion zu stimulieren.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Kohlenwasserstoffe aus der Reaktionszusammensetzung in der/den Downstream-Produktrückgewinnungsstufe(n) rückgewonnen und in den Reaktor zurückgeführt werden.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 13, wobei die organische Speisung, die mindestens eines von Methanol und Dimethylether umfaßt, in Gegenwart eines Zinkhalogenids in dem Reaktor bei einer Temperatur von 100 bis 300°C, bevorzugt 100 bis 250°C, stärker bevorzugt 150 bis 250°C, erwärmt wird.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Reaktion in Gegenwart mindestens eines olefinischen Initiators oder Co-Reaktanten, geeigneterweise mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, durchgeführt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei der olefinische Initiator oder Co-Reaktant aus leicht gecracktem Rohbenzin wie katalytisch gecracktem Benzin oder dampfgecracktem Benzin stammt.

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Reaktion in Gegenwart von Wasserstoff und/oder in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators durchgeführt wird.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 17, wobei das Verfahren  
das Einspeisen einer organischen Speisung, umfassend Methanol und/oder Dimethylether, in einen Reaktor, und  
das Erwärmen der organischen Speisung mit dem Zinkhalogenid-Katalysator in dem Reaktor zur Herstellung eines Produktgemisches, umfassend Triptan und/oder Tripten, umfaßt;  
dadurch gekennzeichnet, daß das Produktgemisch eine erste flüssige Phase, eine Dampfphase und eine optionale zweite flüssige Phase umfaßt.

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei das flüssige Produkt eine erste und zweite flüssige Phase umfaßt, wobei die zweite flüssige Phase eine hydrophobe Phase ist, die das Triptan- und/oder Triptenprodukt umfaßt.

20. Verfahren nach Anspruch 19, umfassend:  
das Bereitstellen einer Reaktionszone und einer Trennzone;  
das Einspeisen einer organischen Speisung, umfassend Methanol und/oder Dimethylether, in die Reaktionszone;  
das Kontaktieren des Reaktantenstroms mit einem Zinkhalogenid-Katalysator zur Herstellung eines Produktgemisches, umfassend Triptan und/oder Tripten;  
wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß sich mindestens ein Teil des Produktgemisches in der Trennzone befindet, so daß es sich in mindestens zwei flüssige Phasen trennen kann.

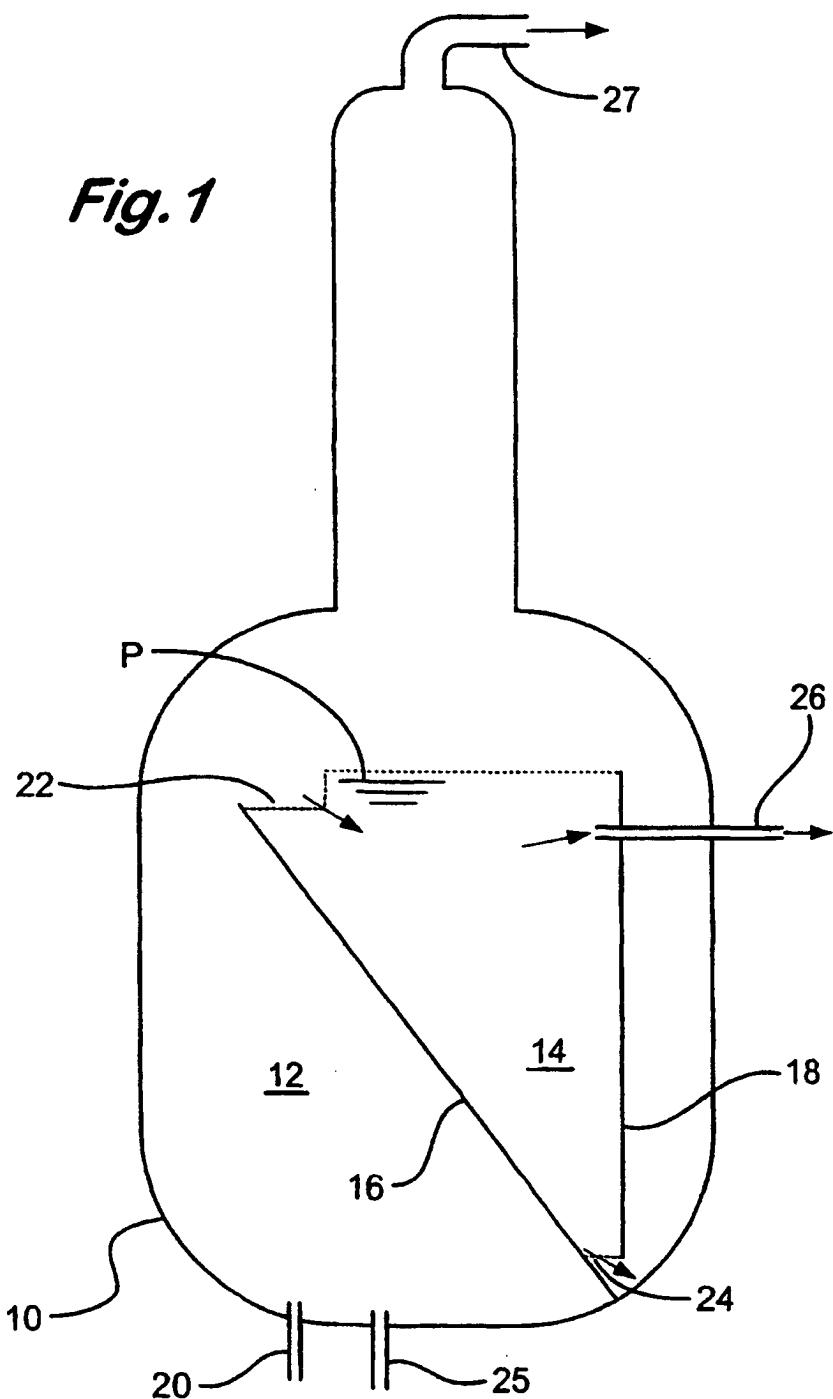
21. Verfahren nach Anspruch 20, wobei die Reaktionszone und die Trennzone in einem Reaktor mit einer Reaktionszone und einer Trennzone bereitgestellt werden.

22. Verfahren nach Anspruch 21, wobei die Reaktions- und Trennzone unter Verwendung eines Gitters oder einer perforierten Platte getrennt sind.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 22, das ferner den Schritt der Rückgewinnung der zweiten flüssigen Phase, umfassend Triptan und/oder Tripten, aus dem Reaktor umfaßt.

24. Verfahren nach Anspruch 23, das ferner die Reinigung der zweiten flüssigen Phase, zum Beispiel durch Destillation, zur Erhöhung ihrer Konzentration an Triptan und/oder Tripten umfaßt.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 24, wobei die Dampfphase kondensiert und beispielsweise durch Destillation gereinigt wird, um ihre Konzentration an Triptan und/oder Tripten zu erhöhen.
26. Verfahren nach Anspruch 25, wobei die Dampfphase durch Kondensation und Destillation gereinigt wird, um einen Produktwasserstrom, der zur Entsorgung rein genug ist, ein Kohlenwasserstoffprodukt, umfassend Triptan und/oder Tripten, und einen Rücklaufstrom, der nicht umgesetzte Speisungskomponenten enthält, bereitzustellen.
27. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei dem rückgewonnenen Triptan- und/oder Triptenprodukt mindestens ein Fahr- oder Flugbenzinadditiv zugegeben wird.
28. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Reaktion in Gegenwart aromatischer Verbindungen wie Methylbenzolen, zum Beispiel Hexamethylbenzol und/oder Pentamethylbenzol, durchgeführt wird.
29. Verfahren nach Anspruch 28, wobei die Methylbenzole rückgewonnen und in den Reaktor aus der/den Downstream-Produktrückgewinnungsstufe(n) rückgeführt werden, um ihre bestehende Konzentration in dem Reaktor im stationären Zustand zu halten.
30. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die Reaktion in Gegenwart von Kohlenwasserstoffnebenprodukt-komponenten durchgeführt wird, die aus der hydrophoben flüssigen Phase oder der Dampfphase abgetrennt wurden, die dann in den Reaktor rückgeführt werden.
31. Verfahren nach Anspruch 30, wobei die rückgeführten Kohlenwasserstoffe aromatische Verbindungen wie Methylbenzole, zum Beispiel Hexamethylbenzol und/oder Pentamethylbenzol, Naphthene, Olefine und Alkane umfassen.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen



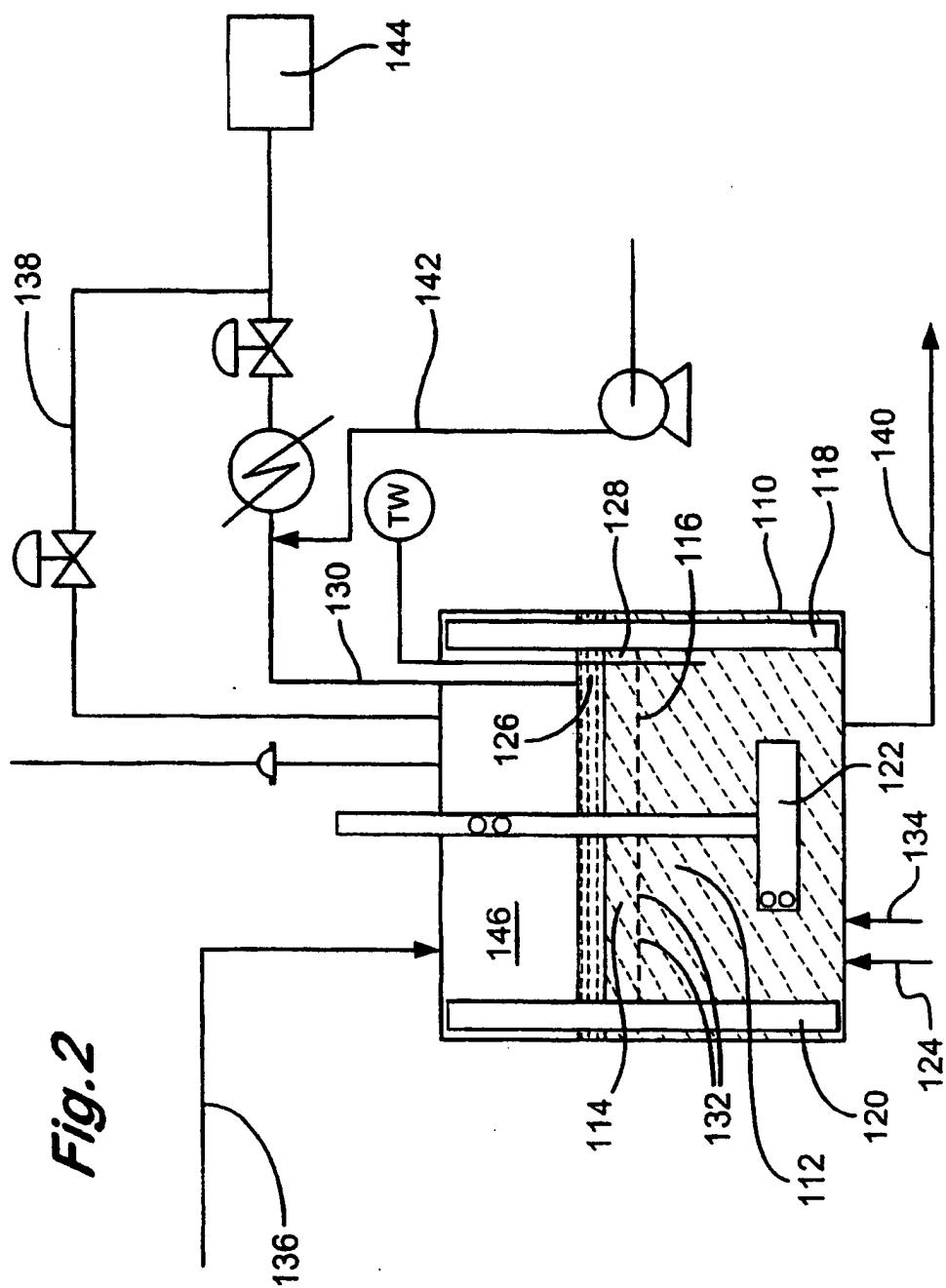


Fig. 2

*Fig. 3 Kumulative Bildung von Triptyl/spezies aus kontinuierlichen Experimenten*

