

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

*Erfinder: D. Kroll
D. Reisinger*

Unser Zeichen : O.Z.12 733.

Ludwigshafen a.Rh., 26. April 1941. J/Zi.

7 69493
eingereicht am *28.4.41*

Messen Patentamt, Berlin, 12.5.43.

Verfahren zur Herstellung wertvoller Kohlenwasserstoffe.

Zus. zu Patent ... (Anm. I.61 766 IVd/12o)

In dem Patent ... (Anmeldung I.61 766 IVd/12o)

ist ein Verfahren zur Polymerisation gasförmiger Olefine in Gegenwart von Sauerstoffsäuren des Phosphors enthaltenden Katalysatoren auf silikatischen Trägern beschrieben, bei dem man Katalysatoren verwendet, die als silikatische Träger Asbest oder Schlackenwolle enthalten und bei einer verhältnismässig gelinden Temperatur getrocknet worden sind. Mit diesen Katalysatoren erzielt man bei den in diesem Patent angegebenen Bedingungen nicht nur eine hohe Gesamtausbeute an Olefinpolymeren, sondern auch eine sehr hohe Ausbeute an Dimeren im Verhältnis zu Trimeren und höheren Polymeren. Das Verfahren eignet sich besonders zur Überführung von Isobutylen in Diisobutylen, das dann durch Hydrierung in das als Treibstoff wertvolle Isooktan umgewandelt werden kann.

Bei dem genannten Verfahren wird die Polymerisation vorteilhaft bei niedrigen Temperaturen zwischen 30 und 140°, insbesondere zwischen 80 und 100°, und bei hohen, über 50 at liegenden und bis zu mehreren hundert Atmosphären betragenden Drucken ausgeführt.

Man kann das Verfahren auch in Gegenwart von gesättigten

12 733

- 2 -

Kohlenwasserstoffen ausführen; diese nehmen jedoch dabei nicht an der Umsetzung teil.

Es wurde nun gefunden, dass man mit den gleichen Katalysatoren auch eine Umsetzung der Olefine mit gesättigten Kohlenwasserstoffen mit mindestens einem tertiären Kohlenstoffatom im Molekül bewirkt, wenn man die Behandlung bei Temperaturen von etwa 140 bis 400°, vorzugsweise bei 200 bis 300°, durchführt. Diese Behandlung hat gegenüber dem Verfahren nach dem Hauptpatent den Vorteil, dass man zu einem erheblichen Teil unmittelbar verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffe von dem gewünschten Siedebereich erhält und infolgedessen für diesen Teil die nachträgliche Hydrierung nicht durchzuführen braucht. Unter etwa 140° tritt die Alkylierung der Isoparaffine mit den Olefinen zugunsten von deren Polymerisation stark zurück oder unterbleibt völlig, während oberhalb etwa 400° in zunehmendem Maße unerwünschte Nebenumsetzungen auftreten, die die Ausbeute an den erwünschten Alkylierungsprodukten verringern.

Die Alkylierung wird durch die Einhaltung geringerer Durchsätze als der in dem Hauptpatent angegebenen begünstigt. Vorteilhaft wählt man Durchsätze zwischen 1 und 2 Raumteilen (flüssig gemessen) Ausgangsstoff stündlich je Raumteil Katalysator.

Im Gegensatz zu dem Verfahren nach dem Hauptpatent brauchen im vorliegenden Fall die Ausgangsstoffe bei der Umsetzung nicht in flüssiger Phase vorzuliegen. Man kann deshalb auch bei Drücken unterhalb 50 at arbeiten, im allgemeinen kommen Drucke zwischen etwa 10 und 500 at, vorzugsweise solche zwischen 30 und 200 at, in Betracht.

Die für die Umsetzung zu verwendenden Gemische der Isoparaf-

12 733

- 3 -

fine mit den Olefinen können aus beliebigen Quellen stammen. So z.B. kann man von Spaltgasen ausgehen, die beide Arten von Kohlenwasserstoffen gleichzeitig enthalten, ferner von den Entspannungsgasen der katalytischen Druckhydrierung von kohlenstoffhaltigen Stoffen, die nachträglich mit Olefinen versetzt oder durch Dehydrierung der normalen Paraffine nach destillativer Abtrennung der Isoparaffine und Vermischen der abgetrennten Isoparaffine mit den Dehydrierungsprodukten, in geeignete Ausgangsgemische übergeführt werden können. Man kann aber auch den Entspannungsgasen der Druckhydrierung, ohne sie oder die darin enthaltenen normalen Paraffine vorher einer Dehydrierung zu unterwerfen, Olefine aus einer anderen Quelle zusetzen. Geeignete Gase können ferner die Abgase der Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff sein, besonders wenn die Synthese in Gegenwart von Eisenkatalysatoren bei verhältnismässig hohen Temperaturen von z.B. 300 bis 350° durchgeführt wurde. Soweit in ihnen nicht genügend Isoparaffine enthalten sind, kann man die letzten auch durch eine isomerisierende Behandlung der Gase oder der vorher aus ihnen abgetrennten normalen Paraffinkohlenwasserstoffe gewinnen.

Die Zusammensetzung der für die Alkylierung verwendeten Katalysatoren und ihre Herstellung sind die gleichen wie nach dem Hauptpatent. Ihre Lebensdauer ist wegen der hier einzuhaltenden höheren Temperaturen etwas geringer als bei dem Verfahren nach dem Hauptpatent. Dem Abklingen der Wirksamkeit der Katalysatoren kann man aber dadurch mit Erfolg entgegenwirken, dass man zeitweilig oder fortlaufend Wasserdampf, beispielsweise zusammen mit den Ausgangsstoffen, und bezw. oder Sauerstoffsäuren des Phosphors in das Umsetzungsgefäss einführt. Auch können verbrauchte Katalysatoren durch Behandlung mit

12 733

- 4 -

Wasserdampf wiederbelebt werden. Gegebenenfalls kann man hierzu auch Säuren des Phosphors anwenden.

Nach dem beschriebenen Verfahren kann man bis zu etwa 30 % der an der Umsetzung teilnehmenden Olefine unter Alkylierung von Isoparaffinen in gesättigte Erzeugnisse überführen, während der übrige Teil (bis zu etwa 85 % und mehr) in Dimere übergeht. Man kann hierdurch zu Gesamtausbeuten bis zu etwa 120 %, bezogen auf die Menge der zugeführten Olefine, an flüssigen Kohlenwasserstoffen gelangen, die als wertvolle Treibstoffe verwendbar sind.

Beispiel.

100 g Asbest werden mit 200 g wasserfreier Pyrophosphorsäure verrührt und verknetet. Der entstandene Brei wird auf einem Blech dünn ausgebreitet, in rechteckige Stücke unterteilt und anschließend bei 125° getrocknet. Nachdem die Masse vollkommen fest und trocken geworden ist, wird sie gebrochen und auf eine Korngröße von 2 bis 4 mm ausgesiebt. Der so erhaltene, gleichmässig gekörnte Katalysator hat ein Schüttgewicht von 0,71 kg je Liter Schüttvolumen.

Man leitet nun durch ein senkrecht angeordnetes, druckfestes und mit dem so hergestellten Katalysator gefülltes Rohr von unten nach oben bei 210° und 50 at stündlich 1,2 Raumteile eines Gemisches von 20 Vol.-% Isobutylen und 80 Vol.-% Isobutan (flüssig gemessen) je Raumteil Katalysator. Dabei werden von dem eingeführten Isobutylen 90 % umgesetzt. Rechnet man diesen umgesetzten Anteil zu 100 %, so gehen hiervon 63 % unter Polymerisation in Diisobutylen und 27 % unter Alkylierung in Isooktan über. Die Gesamtausbeute an C_5 - und höheren Kohlenwasserstoffen, bezogen

12 733

- 5 -

auf das eingesetzte Isobutylen, beträgt 120 %. Das erhaltene Erzeugnis ist ein wertvoller klopfester Treibstoff.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung wertvoller Kohlenwasserstoffe durch Umsetzung gasförmiger Olefine in Gegenwart von Sauerstoffsäuren des Phosphors enthaltenden Katalysatoren auf Asbest oder Schlackenwolle als Träger nach Patent (Anmeldung I.61 766 IVd/120), dadurch gekennzeichnet, dass man unter Verwendung von Gasen, die neben gasförmigen Olefinen Isoparaffine enthalten, bei Temperaturen zwischen 140 und 400°, vorzugsweise zwischen 200 und 300°, arbeitet.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT