

-8. Feb. 1944

Mersburg

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

300000804

Unser Zeichen : O.Z.14 568

Ludwigshafen a.Rh., 20. Januar 1944 J/Zi.

Verfahren zur Polymerisation von Olefinen.

*Hiv. Dr. Harold J. Kopie 9/24
"Bunde"*

Es ist bekannt, daß niedrigmolekulare, insbesondere bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Olefine in Gegenwart sehr verschiedener Katalysatoren, darunter auch Schwefelsäure und Phosphorsäure, die auch auf Trägern aufgetragen sein kann, zu niedrigsiedenden Polymerisaten umgesetzt werden können.

Es wurde nun gefunden, daß sich die erwähnten Olefine sehr vorteilhaft unter Erzielung sehr guter Ausbeuten in ihre niedrigmolekularen Polymeren, d.h. vor allem in die Di- und Trimeren, gegebenenfalls auch in die Tetra- oder Pentameren, überführen lassen, wenn man sie bei erhöhter Temperatur der Einwirkung von Festsäuren auf Kunstharzbasis unterwirft. Festsäuren dieser Art sind insbesondere in Form der sogenannten "Wofatite" in die Technik eingeführt, wo sie vor allem als wasserstoffionenaustauschende Mittel verwendet werden.

Man kann die Olefine, wie z.B. Propylen, Butylen, Isobutylen, Amylen oder Hexylen entweder für sich oder im Gemisch mit anderen Stoffen, insbesondere niedrigmolekularen gesättigten Kohlenwasserstoffen, der Behandlung unterwerfen. Zu diesem Zweck kann man diese Ausgangsstoffe entweder gasförmig über die genannten Katalysatoren leiten oder, was in vielen Fällen vorteilhafter ist, sie im flüssigen oder verflüssigten Zustand, gegebenenfalls unter Druck mit den Festsäuren behandeln, was entweder durch Verrühren mit feinkörnig oder staubförmig vorliegenden Festsäuren oder zweckmäßiger durch fortlaufendes Leiten der flüssigen Olefine oder olefinhaltigen Stoffe über ruhende Stücke von Festsäuren geschehen kann. Die Temperatur liegt im allgemeinen bei 40 bis 220°. Durch geeignete Wahl der Verweilzeiten hat man es in der Hand, die Umsetzung vollständig oder nur teilweise durchzuführen. Bei der Verarbeitung hochprozentiger Olefine empfiehlt es sich, zunächst nur einen Teil umzusetzen, wodurch die Abführung der Polymerisationswärme erleichtert wird. Als technische Ausgangsgemische für die Umsetzung kommen z.B. in Be-

tracht die bei der katalytischen Dehydrierung von Paraffinkohlenwasserstoffen, wie z.B. Propan, Butan oder Isobutan, erhaltenen Gemische, die neben den hieraus gebildeten Olefinen auch noch grössere Mengen der ursprünglichen Paraffinkohlenwasserstoffe enthalten. Auch die durch Spaltung der verschiedensten Arten kohlenstoffhaltiger Stoffe erhaltenen olefinhaltigen Erzeugnisse eignen sich zur Verarbeitung gemäß der Erfindung, ferner auch die bei gewöhnlichen Bedingungen gasförmigen Anteile der Erzeugnisse der Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen (das sogenannte Gasol) ebenso ^{wie} auch die leichtflüchtigen Anteile dieser Erzeugnisse. Die Olefine können auch mit anderen Stoffen als Kohlenwasserstoffen, z.B. mit Äthern oder chlorierten Kohlenwasserstoffen, gemischt sein. Geeignete Gemische der letzten Art sind z.B. Dechlorierungsprodukte von Chlorparaffinen.

Die gebildeten Polymerisate können in üblicher Weise, z.B. durch Abdestillieren der nicht umgesetzten Anteile, von diesen getrennt werden; sie können vorteilhaft als Zwischenprodukte, z.B. für die Herstellung von Waschmitteln, oder, besonders nach einer Hydrierung zur Absättigung der ungesättigten Bindungen, als hochklopfeste Motortreibstoffe verwendet werden.

Beispiel 1.

In einem Drehautoklaven werden 256 Raumteile flüssiges Isobutylen in Gegenwart von 250 Raumteilen, einer durch Kondensation von Phenol, Formaldehyd und Natriumsulfit erhaltenen Festsäure, die vorher mit 10 %iger Salzsäure behandelt und dann mit Methanol säurefrei gewaschen wurde, 6 Stunden bei 100° und 20 at behandelt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit von nichtumgesetztem Isobutylen (etwa 5 %) durch Erwärmen befreit und der flüssige, wasserklare Anteil abfiltriert und destilliert. Dabei werden 88,5 % Isooktan neben 9,8 % höhersiedenden Bestandteilen erhalten.

Beispiel 2.

In einem Druckofen werden bei 100° und 20 at stündlich 86 Raumteile flüssiges Isobutylen über 172 Raumteile einnehmende Stücke der in Beispiel 1 verwendeten Festsäure geleitet. Aus dem flüssigen Anteil des dabei erhaltenen Erzeugnisses werden 90 % Isookten neben 9,5 % höhersiedenden Bestandteilen erhalten. Von dem Isobutylen sind etwa 20 % der zugeführten Menge unverändert; es wird rektifizierend abdestilliert und erneut verwendet.

Patentanspruch.

Verfahren zur Polymerisation niedrigmolekularer Olefine, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Festsäuren auf Kunstharzbasis verwendet.