



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 04 657 T3** 2008.03.06

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 167 326 B2**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 04 657.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 113 486.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **26.06.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.01.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **20.08.2003**

(97) Veröffentlichungstag

des geänderten Patents beim EPA: **14.11.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.03.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 2/12** (2006.01)
C07C 11/02 (2006.01)

(73) Patentinhaber:

Saudi Basic Industries Corp., Riyadh, SA

(74) Vertreter:

BOEHMERT & BOEHMERT, 28209 Bremen

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**Al-Soufi, Farouk, Riyadh 11422, SA; Barri, Sami
A.I., Dhahran 31261, SA; Bhat, Yajnavalkya S.,
Riyadh 11551, SA; Husain, Altaf, Riyadh 11551, SA**

(54) Bezeichnung: **Dimerisierung von Olefinen**

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

Hintergrund der Erfindung

1. Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung betrifft die Umsetzung von Isobuten durch Dimerisierung zu hochverzweigten Octenen, insbesondere Trimethylpentenen und Dimethylhexenen, in der Gegenwart eines Katalysators. Diese Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung eines spezifischen Zeoliths und/oder eines eine Zeolith-Art enthaltenden Katalysators.

[0002] Trimethylpentene sind hoch wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung von Isooctan durch Hydrierung. Zusätzlich können sowohl die Trimethylpentene als auch die Dimethylhexene verwendet werden als Zwischenprodukte für die Herstellung von Xylole, insbesondere p-Xylol. Isooctan und p-Xylol sind wertvolle Chemikalien für eine Benzinvermischung bzw. die Herstellung von Polyesterfaser.

2. Beschreibung des Stands der Technik

[0003] Die Dimerisierung von Butenen, insbesondere Isobuten, ist eine kommerziell wichtige Reaktion. Viele Katalysatoren sind für diese Reaktion beansprucht worden. Beispielsweise geträgerte und aktivierte Schwefelsäure und Phosphorsäure, und eine Vielzahl anderer Katalysatoren ist in der U.S. 3,760,026 beansprucht worden. Die U.S. 5,118,900 beschreibt die Dimerisierung von Isobuten über Zeolith Y oder einen modifizierten Zeolith Y. Jedoch erzeugen diese Katalysatoren ebenfalls Oligomere von Isobutenen. Die EP 0 247 802 beschreibt die Isomerisierung von Olefinen, insbesondere Butenen, um Isobutene über einzelgerichtete Zeolithe mit mittlerer Pore herzustellen, während die EP 0 124 998 die Herstellung von Transportbenzin aus kleinen Olefinen durch Oligomerisierung, Cracken und Isomerisierung über Zeolithe mit mittlerer Pore beschreibt.

[0004] WO 91/18851 offenbart ein Verfahren für eine Umsetzung eines n-Olefins mit 3-9 Kohlenstoffatomen zu einer anderen ungesättigten Verbindung, umfassend ein Kontaktieren des Olefins in der flüssigen oder Dampfphase mit einem Katalysator, welcher ein Molekularsieb umfaßt, welches innenausgetauscht worden ist mit einem Kation, um eine Lewis-saure Stelle bereitzustellen. Das Molekularsieb kann ein Zeolith oder ein Silika/Alumina-Phosphat sein, wie Zeolith Y, Zeolith-beta, ZK-5; ZSM-5, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23 oder ein SAPO 11. Das Kation kann ein zweiwertiges Kation sein, wie Mg, Ca, Sr oder Ba.

Zusammenfassung der Erfindung

[0005] Die vorliegende Erfindung betrifft die Dimerisierung von Isobuten, über einem Zeolithen oder einem eine Zeolith-Art enthaltenden Katalysator.

Beschreibung von bevorzugten Ausführungsformen

[0006] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren nach Anspruch 1.

[0007] Das erfindungsgemäße Verfahren ist ferner dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator thermochemisch einer Aktivierungsbehandlung unterzogen wird, welche ein Erwärmen unter Dampf ist, in einer inerten Atmosphäre, mit einer oxidativen oder reduktiven Umgebung vor dem Kontakt mit der olefinischen Aufgabe.

[0008] In einer Ausführungsform wird die Dimerisierungsreaktion durchgeführt bei einer Temperatur in einem Bereich von 0 bis 300°C.

[0009] In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Dimerisierungsreaktion bei einer Temperatur in einem Bereich von 10°C bis 150°C durchgeführt.

[0010] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird die Dimerisierungsreaktion bei einem Druck in einem Bereich von 203 kPa (15 psig) bis 6997 kPa (1000 psig) durchgeführt.

[0011] Es ist bevorzugt, daß die Dimerisierungsreaktion bei einem Druck in einem Bereich von 307 kPa (30 psig) bis 1479 kPa (200 psig) durchgeführt wird.

[0012] Zusätzlich wird das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß die Dimerisierungsre-

aktion bei WHSV von $0,5h^{-1}$ bis $100h^{-1}$ durchgeführt wird.

[0013] Es ist bevorzugt, daß die Dimerisierungsreaktion bei WHSV von $1,0h^{-1}$ bis $30h^{-1}$ durchgeführt wird.

[0014] Schließlich ist es bevorzugt, daß die Dimerisierungsreaktion durchgeführt wird in Verbindung mit einem Aromatisierungsverfahren des hochverzweigten Produkts, insbesondere solchen Produkten mit 8 Kohlenstoff.

[0015] Die vorliegende Erfindung betrifft die Dimerisierung von Isobuten über einem Zeolithen oder einem Zeolith-Art enthaltenden Katalysator. Der Zeolith oder das Zeolith-artige Material wird ausgewählt aus irgendeinem der folgenden oder einer Kombination derselben: (a) Tectometallosilicat, der eine TON-artige Struktur aufweist, (b) Tectometallosilicat, der eine MTT-artige Struktur aufweist, (c) Tectometallosilicat mit der gleichen Struktur wie diejenige des ZSM-48-Zeoliths oder (d) Siliciumaluminiumphosphat (SAPO) mit AEL-artiger Struktur. Diese Strukturtypen sind beschrieben in (a) dem Atlas of Zeolite Structure Types von W. M. Meier, D. H. Olson und Ch. Baerlocher, vierte durchgesehene Auflage (1996), herausgegeben für die Structur Commision of the International Zeolite Association, und/oder (b) Handbook of Molecular Sieves, von Rosemarie Szostak (1992), herausgegeben von van Nostrand Reinhold.

[0016] Zeolithe und Zeolith-artige Materialien (wie Siliciumaluminiumphosphate) sind strukturell geordnete, poröse Materialien mit einem starren, regelmäßigen dreidimensionalen Netzwerk aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern im Falle der Zeolithmaterialien und SiO_4 -, AlO_4 - und PO_4 -Tetraedern in dem Falle von Siliciumaluminiumphosphaten. Die Tetraeder sind vernetzt durch Teilen der Sauerstoffatome, um eine Struktur auszubilden, die ausreichend offen ist, um Leerräume und/oder Kanäle unterzubringen, die in der Lage sind, Wasser und Kohlenwasserstoffe zu sorbieren, abhängig von dem Durchmesser des Fensters, welches den Eintritt in das Kanalsystem relativ zu der Größe der Sorbatspezies kontrolliert. Dies hat zu Zeolithen und anderen Zeolith-artigen Materialien geführt, die "Molekularsiebe" genannt werden.

[0017] Die relative Besetzung der unterschiedlichen tetraedrischen Atome in dem Rahmen bestimmt die Zusammensetzung des Rahmens. Das äußere Rahmenmaterial zusammen mit der Rahmenezusammensetzung addiert sich zu der Massenzusammensetzung des Molekularsiebs. Zeolithe und Zeolith-artige Materialien werden am besten durch ihre topologische Rahmenstruktur klassifiziert, ungeachtet ihrer Zusammensetzung, exakten Zellparameter oder Symmetrie. Ein Code, bestehend aus drei Großbuchstaben, ist für jede bekannte Strukturart übernommen worden, folgend den Empfehlungen von IUPAC für die Zeolithnomenklatur (chemische Nomenklatur und Rezeptur der Zusammensetzung von synthetischen und natürlichen Zeolithen).

[0018] Diese Nomenklaturen beziehen sich lediglich auf solche Zeolithe und Zeolith-artige Materialien, die bekannte Zeolithe aufweisen. Materialien mit unbekannter Struktur (Topologie) werden durch ihren individuellen Verweis bezeichnet, jedoch noch durch ihr Röntgenstrahlenpulverdiffraktionsmuster identifiziert. Zusätzlich zu ihrem Diffraktionsmuster können ebenfalls die strukturellen Eigenschaften dieser Zeolithe durch, z. B., ihre Sorptions- und Ionenaustauscheigenschaften, charakterisiert werden.

[0019] Die Zeolithe und Zeolith-artige Materialien von Interesse für die Erfindung sind solche, die ein mittelporiges und einzel-gerichtetes Kanalsystem aufweisen. Mittelporig bedeutet, daß das Fenster, das den Eintritt in das Kanalsystem steuert, aus einem 10-T-Ring besteht, d. h. das Fenster wird gebildet durch Verbinden von 10 Tetraedern über ihre Sauerstoffatome. Einzelgerichtetes, mittelporiges Kanalsystem bedeutet, daß der Kanal, der durch das 10-T-Ringfenster gesteuert wird, nicht durchschnitten wird durch einen anderen Kanal mit einem weiteren 10-T-Ringkanal oder einem größeren. Beispiele der Zeolithe, die für die Erfindung von Interesse sind, schließen TON-artige Strukturen (Theta-1, ZSM-22, NU-10, KZ-2, ISI-1 und ihre kompositionellen Varianten), MTT-artige Strukturen (ZSM-23, EU-13, KZ-1, IST-4 und ihre kompositionellen Varianten), FER-artige Strukturen (FU-9, NU-23, ZSM-35 und ihre kompositionellen Varianten), ZSM-48 und seine kompositionellen Varianten, AEL-artige Struktur (SAPO-1 und seine kompositionellen Varianten) ein. Alle diese Materialien weisen ein einzel-gerichtetes 10-T-Ringkanalsystem auf, wie oben beschrieben worden ist.

[0020] Diese Katalysatoren sind gefunden worden, um wirksam für die Dimerisierung von Isobuten zu sein. Obwohl die bekannten Sorptionseigenschaften dieser Katalysatoren anzeigen, daß sie nicht die Bildung von hochverzweigten Produkten, wie 2,4,4-Trimethylpenten-1 und 2,4,4-Trimethylpenten-2 fördern würden, wurden bei der Beaufschlagung dieser Katalysatoren ein hoher Umsatz und hohe Selektivität für die Bildung der hochverzweigten Produkte erhalten. Ohne die Neuheit der Erfindung beeinflussen zu wollen, erscheint es so, daß die katalytischen Stellen nahe der Porenöffnung und auf der äußeren Oberfläche der Katalysatorkristallite bei der Umsetzung der vorliegenden Erfindung teilnehmen.

[0021] Wenn eine organische Basis bei der Synthese des Zeoliths oder des Zeolith-artigen Materials verwendet wird, ist es üblich, daß diese entfernt wird durch Kalzinierung bei Luft bei einer Temperatur von 200-600°C, bevorzugt bei 300-550°C. Wenn der Zeolith oder das Zeolithartige Material in der Abwesenheit einer organischen Base synthetisiert wird, muß der Kalzinierungsschritt nicht notwendig sein.

[0022] Der H₂O-Gehalt "y" des Zeoliths oder des Zeolith-artigen Materials ist das Wasser der Hydratation und wird abhängen, innerhalb der Verhältnisse, die oben dargelegt sind, von den Bedingungen, unter welchen er getrocknet oder kalziniert worden ist und der relativen Feuchtigkeit. Der H₂O-Gehalt "y" schließt nicht Wasser ein, das fiktiv vorhanden ist, wenn das Kation Wasserstoff ist. Die Protonen- oder H-Form kann hergestellt werden durch Ammoniumaustausch, gefolgt von einer Kalzinierung, wie oben erwähnt, oder durch Ionenaustausch mit einer Mineralsäure oder einer Kombination derselben.

[0023] Das Metall X in dem Metalloxid XO₂ des Zeoliths ist bevorzugt Al, Ga, Zn, B oder eine Mischung derselben. Das Molverhältnis von Silica zu Metall X ist bevorzugt 10:1 zu 200:1.

[0024] Das Molverhältnis des Aluminiums zum Phosphor (b:c) ist bevorzugt 0,8:1 zu 1,3:1; wohingegen das Molverhältnis von Silicium zu Aluminium (a:b) bevorzugt 0,005:1 zu 0,4:1 ist. Zusätzlich kann das Aluminium in der Zusammensetzung teilweise oder vollständig durch Ga, B, Fe oder eine Mischung derselben ersetzt werden.

[0025] Es ist Fachleuten auf dem Gebiet gut bekannt, daß das Röntgenstrahlenpulverdiffraktionsmuster, in Begriffen der relativen Intensitäten ($I/I_0 \times 100$) oder des interplanaren Abstands (d), variieren kann. Die Variation hängt gewöhnlicherweise von vielen Faktoren ab. Beispiele dieser Faktoren schließen den Hydratationsgrad, die Skeletzzusammensetzung, die Art der Kationen, die in dem Material vorhanden sind, die Gegenwart von eingeschlossenen organischen oder anorganischen Materialien, die Gegenwart einer bevorzugten Orientierung, das Seitenverhältnis der Kristallite oder ihre durchschnittliche Größe und Verteilung, den experimentellen Fehler, der in der Messung involviert ist, oder die Methoden, die in bezug auf die Anordnung von Schlitzen (d. h. fixierte Schlitze gegenüber auto-divergenten Schlitzen) in der Messung verwendet werden, ein. Unter Berücksichtigung dieser Variablen und durch Studium der Röntgenstrahlenpulverdiffraktionsmuster als ein Ganzes, können die Strukturarten eines gegebenen Materials identifiziert werden.

[0026] Das Zeolithmaterial wird geeignet hergestellt durch Mischen einer Silicaquelle, einer Quelle von Metall X, einer Quelle von Alkalimetall(en), Wasser und einer organischen oder anorganischen, Stickstoff enthaltenden Base, um ein homogen gemischtes Gel zu bilden, und Kristallisieren des Gels bei einer Temperatur oberhalb 70°C unter dem selbst erzeugten Druck. Im Falle des zeolithartigen Materials wird es geeignet hergestellt durch Mischen einer Aluminiumquelle oder seiner Substituenten, einer Phosphorquelle, einer Silicaquelle, Wasser und einer organischen, Stickstoff enthaltenden Base, um ein homogen gemischtes Gel zu bilden, und Kristallisieren des Gels bei einer Temperatur oberhalb 70°C unter dem selbst erzeugten Druck. Der Zeolith oder die Zeolith-artigen Materialien der vorliegenden Erfindung können in einem geeigneten Bindungsmaterial gebunden werden, unter Verwendung von Verfahren und Bindungsmaterialien, die im Stand der Technik gut bekannt sind. Beispiele von Bindemitteln, die geeignet verwendet werden können, schließen Silica, Alumina, Aluminiumphosphate, Tone, wie Kaolin und meta-Kaolin, oder eine Kombination derselben ein. Der gebundene Katalysator kann einer weiteren Aktivierungsbehandlung unterzogen werden, welche hydrothermisch sein kann, welches ein Bedampfen bei erhöhten Temperaturen einschließt, thermochemisch, welches ein Erwärmen des Katalysators in einer reduzierenden oder oxidativen Umgebung einschließt, wie ein Durchleiten eines Flusses von Sauerstoff, Luft oder Wasserstoff. Der Katalysator kann aktiviert werden durch Durchführen irgendeiner oder mehrerer der obigen Behandlungen, entweder aufeinanderfolgend oder gleichzeitig. Diese Behandlungen können durchgeführt werden vor der Einführung der Kohlenwasserstoffaufgabe oder/und periodisch nach katalytischen Zeitzyklen von Dampf mit der Kohlenwasserstoffaufgabe. Der Reaktor kann ein Chargenreaktor oder ein Fließreaktor mit einem Festbettkatalysator sein. Jedoch kann jedes andere System, beispielsweise ein Fließbettsystem, ebenfalls verwendet werden.

[0027] Die Dimerisierungsreaktion kann durchgeführt werden durch Kontaktieren des Isobutens mit dem Katalysator. Während der Katalysator in der festen Phase vorliegen wird, können die Aufgabe und die Produkte in der flüssigen oder Gasphase vorliegen, abhängig von der Struktur und dem Molekulargewicht der einzelnen Verbindungen und den Reaktionsbedingungen, die verwendet werden.

[0028] Die beaufschlagte Temperatur der Dimerisierungsreaktion und die Temperatur des Katalysators können variieren, abhängig von dem Katalysator, der verwendet wird, dem Gehalt der Aufgabe, ob die Aufgabe ein Verdünnungsmittel enthält, und der Art des Reaktors, der verwendet wird. Typischerweise ist ein Tempera-

turbereich von 0°C und 300°C geeignet. Ein Temperaturbereich von 10°C bis 150°C ist am bevorzugtesten.

[0029] Der beaufschlagte Druck wird abhängen von vielen Faktoren, wie der Katalysatorleistung und dem ingenieurbezüglichen Aspekt des Verfahrens, z. B. Flüssigphase gegenüber Gasphase, und Optimierung der Kosten. Der Reaktordruck kann gleich oder höher sein als atmosphärischer Druck, um die Ausbeute und die Selektivität der gewünschten Produkte, wie Isooctenen (2,4,4-Trimethylpenten-1 und 2,4,4-Trimethylpenten-2) zu optimieren. Ein Druckbereich von 203 kPa (15 psig) bis 6997 kPa (1000 psig) ist bevorzugt, und 307 kPa (30 psig) bis 1479 kPa (200 psig) ist am bevorzugtesten.

[0030] Die Gewichtsstundenraumgeschwindigkeit (WHSV) definiert die Geschwindigkeit der Einführung der Aufgabe für eine gegebene Katalysatorcharge, und sie hat einen Einfluß auf die Leistung des Katalysators und die Produktivitätsgeschwindigkeit des gewünschten Produkts. WHSV ist definiert als das Gewicht der Reaktanten pro Stunde Aufgabe pro Gewicht des Katalysators. Somit hat sie eine Einheit von h^{-1} . In der vorliegenden Erfindung kann eine WHSV von höher als $0,1 h^{-1}$ verwendet werden. Ein WHSV-Bereich von $0,5 h^{-1}$ bis $100 h^{-1}$ ist bevorzugt, wobei $1,0 h^{-1}$ bis $30 h^{-1}$ am bevorzugtesten ist.

[0031] Die gewünschten Produkte sind hochverzweigte Olefine, insbesondere Octene. Diese Produkte können hydriert werden, um Alkylat mit hohem Octan für ein Benzinvermischen herzustellen, oder aromatisiert werden zu Xylole für die Herstellung von Polyester.

[0032] Die vorliegende Erfindung wird durch spezifische Beispiele weiter veranschaulicht.

Beispiele

[0033] 0,80 grain Natriumhydroxid und 1,10 von Natriumaluminat (ex. BDH und enthaltend 40 Gew.-% Al_2O_3 und 28 Gew.-% Na_2O) wurden in 20 gramm destilliertem Wasser gelöst. 50 gramm Ammoniaklösung, enthaltend 25 Gew.-% NH_3 , wurden zugefügt, während gerührt wurde, gefolgt von 50 gramm Ludox AS40 (colloidales Silica, enthaltend 40 Gew.-% Silica). Das Ludox wurde langsam über eine Dauer von 10 Minuten zugefügt, während gerührt wurde, was gewährleistetete, daß das Hydrogel, das gebildet wurde, immer homogen war. Das Hydrogel wurde für weitere 10 Minuten gerührt und dann in einen 150 ml PTFE-ausgekleideten Druckbehälter geladen. Der Druckbehälter wurde gedreht in einem Ofen bei 150°C für 36 Stunden. Es ist für Fachleute auf dem Gebiet bekannt, daß Zeolithe metastabil sind und die optimale Dauer der Kristallisation abhängt von Faktoren, die die effektive Geschwindigkeit der Bildung des gewünschten Zeoliths beeinflussen, und variieren können abhängig von, beispielsweise, der Ausrüstung, die verwendet wird, und dem Grad und der Art des Rührens.

[0034] Nach der Kristallisationsdauer wurde der Feststoff abfiltriert, mehrere Male mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 90°C getrocknet. Der getrocknete Feststoff wurde durch Röntgenstrahlenpulverdiffraktion untersucht und gefunden, mit der TON-artigen Struktur mit einigem Kristolithmaterial, das vorhanden ist, konsistent zu sein. Das Röntgenstrahlenpulverdiffraktionmuster ist in Tabelle 1 gezeigt. Eine chemische Analyse zeigte, daß das Pulver ein Si/Al-Molverhältnis von 34,7 aufwies.

Tabelle 1

2- θ (Grad)	d-Abstand (Angström)	Relative Intensität $100 \times I/I_0$
8,128	10,896	59,6
10,123	8,731	22,1
12,751	6,937	27,5
16,322	5,426	14,6
18,334	4,835	4,2
19,387	4,575	13,5
20,318	4,367	100,0
21,667	4,098	28,9
24,179	3,678	78,9
24,592	3,617	52,9
25,696	3,464	36,8
26,653	3,342	11,0
26,993	3,300	9,2
27,714	3,216	5,6
30,002	2,976	4,7
30,403	2,938	6,4
30,742	2,906	6,2
32,131	2,783	4,4
32,745	2,733	5,2
32,975	2,714	5,1
35,591	2,520	21,7
35,935	2,497	7,9
36,862	2,436	11,1
37,991	2,366	7,7
43,715	2,069	5,1
44,433	2,037	5,5
45,282	2,001	4,9
47,734	1,904	4,9
48,565	1,873	9,6

[0035] Das Zeolithpulver wurde in überschüssiger Ammoniumnitratlösung (Konzentration ≈ 1 mol/l unter Verwendung von ≈ 50 ml Lösung pro Gramm Zeolith) für wenige Stunden gerührt. Das Pulver wurde filtriert und eine frische Ammoniumnitratlösung wurde zugefügt, und die Behandlung wurde ein weiteres Mal wiederholt. Der abfiltrierte Zeolith wurde schließlich reichlich mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 90°C getrocknet.

[0036] Das Zeolithpulver wurde in eine Form mit einem Durchmesser von 2,5 cm gepackt und bei einem Druck von etwa 8 metrischen Tonnen für 2 Minuten zusammengedrückt. Die gebildete Tablette wurde in Granalien zerbrochen und zwischen 1 und 2 mm Sieben gesiebt.

[0037] 30 cm^3 wurden in die Mitte eines röhrenförmigen Reaktors aus rostfreiem Stahl gepackt (1,0 mm innerer Durchmesser und 45 cm Länge) und zwischen zwei von wenigstens 20 cm^3 inerten Kügelchen sandwichartig angeordnet. Der Reaktor wies ein koaxiales Rohr (0,2 cm äußerer Durchmesser) auf, um das Messen der Katalysatorbettemperatur über ein eingesetztes Thermoelement zu ermöglichen. Der Reaktor wurde wieder in den Mikro-Reaktor eingebunden, und ein $50\text{ cm}^3/\text{Minute}$ -Luftfluß wurde über den Katalysator geführt, und die Temperatur wurde auf 550°C mit der Geschwindigkeit von $60^\circ\text{C}/\text{Stunde}$ angehoben. Die Temperatur wurde für wenigstens 8 Stunden aufrechterhalten und dann auf die erforderliche Reaktionstemperatur vermindert. Der

Katalysator wurde dann mit einem Stickstofffluß gespült, um Spuren von Luft zu entfernen. Isobutenaufgabe wurde über eine Flüssigpumpe aus einem Reservoir, das bei Raumtemperatur gehalten wurde, und einem Druck von 1272 kPa (170 psig) eingeführt, um das Isobuten in dem flüssigen Zustand zu halten.

[0038] Die Ergebnisse der Dimerisierungsreaktion sind in Tabelle 2 gezeigt. Die Produkte C₈= waren Isomere von Octenen mit hochverzweigten Gerüsten. Der Hauptanteil der Isomere war 2,4,4-Trimethyl-penten-2,2,4,4-Trimethyl-penten-1,3,4,4-Trimethyl-penten-2,2-Methyl-hepten-3, 1-Ethyl-1-methylcyclopentan und 2,3,4-Trimethyl-penten-2. Die Produkte C₁₂= bestanden ebenfalls aus hochverzweigten Isomeren.

Tabelle 2

Aufgabe: Isobuten
Katalysator: SAB-9CNC-TON-artige Struktur
WHSV: 5h⁻¹

Stunden im Betrieb	Temperatur °C Ofen/Katalysator	Reaktor-druck psig	Umsatz Gew.-%	Selektivitäten, Gew.-%		
				C1-C3	C8=	C12=
1,0	150/195	Umgebung	38,1	0,54	82,8	3,9
2,0	45/155	50-100*	98,4	nd	72,3	26,2
6,0	45/155	50-100*	83,7	nd	53,5	46,5

* Druck konnte nicht hoch genug in der Abwesenheit des anfänglichen Stickstoffdrucks aufgrund der schnellen Kondensation der Produkte aufrechterhalten werden.

Patentansprüche

1. Verfahren für die Dimerisierung von Isobuten durch Inkontaktbringen einer Aufgabe, wobei die Aufgabe Isobuten ist, mit einem Katalysatorsystem, welches wenigstens umfaßt: (a) ein Tectometallosilicat-Zeolith, der eine TON-artige Struktur aufweist, (b) ein Tectometallosilicat-Zeolith, der eine MTT-artige Struktur aufweist, (c) ein Tectometallosilicat-Zeolith mit der gleichen Struktur wie diejenige des ZSM-48-Zeoliths oder (d) Zeolith-artiges Siliciumaluminiumphosphat (SAPO) mit AEL-artiger Struktur; unter Dimerisierungsbedingungen, um hoch verzweigte Olefine herzustellen, wobei der Zeolith oder das Zeolith-artige Material vollständig in der H-Form vorliegt, der Zeolith in seiner H-Form die folgende Zusammensetzung in Molverhältnissen der Oxide aufweist: $(0,9 \pm 0,1)H_{(4-m)}:(XO_2:xSiO_2:yH_2O)$ wobei H ein Proton ist, X ein oder mehrere der Metalle ist, die ausgewählt werden aus Al, Ga, Zn, Fe, Cr und B, m die Valenz des Metalls X in dem Metalloxid XO₂ ist, x wenigstens 10 ist, y/x von 0 bis 5 ist, oder, im Falle der Verwendung des Zeolith-artigen Materials der AEL-artigen Struktur, die Zusammensetzung der H-Form (O-a)H:(Si_aAl_bP_c)O₂:yH₂O ist, wobei H ein Proton ist und a, b und c den Molanteil von Silicium, Aluminium bzw. Phosphor darstellen, die in tetraedrischen Oxiden vorhanden sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem der Katalysator thermochemisch einer Aktivierungsbehandlung unterzogen wird, welche ein Erwärmen unter Dampf ist, in einer inerten Atmosphäre, mit einer oxidativen oder reduktiven Umgebung vor dem Kontakt mit der olefinischen Aufgabe.

3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei welchem die Dimerisierungsreaktion durchgeführt wird bei einer Temperatur in einem Bereich von 0 bis 300°C.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei welchem die Dimerisierungsreaktion durchgeführt wird bei einer Temperatur in einem Bereich von 10°C bis 150°C.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei welchem die Dimerisierungsreaktion durchgeführt wird bei einem Druck in einem Bereich von 203 kPa (15 psig) bis 6.997 kPa (1.000 psig).

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei welchem die Dimerisierungsreaktion durchgeführt wird bei einem Druck in einem Bereich von 307 kPa (30 psig) bis 1.479 kPa (200 psig).

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei welchem die Dimerisierungsreaktion durchgeführt wird bei WHSV von 0,5 h⁻¹ bis 100 h⁻¹.

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei welchem die Dimerisierungsreaktion durchgeführt wird bei WHSV von $1,0 \text{ h}^{-1}$ bis 30 h^{-1} .

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei welchem die Dimerisierungsreaktion durchgeführt wird in Verbindung mit einem Aromatisierungsverfahren des hoch verzweigten Produkts, insbesondere solchen Produkten mit 8 Kohlenstoffen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen