



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **273 055 A1**4(51) C 07 C 2/12
C 07 C 11/02
B 01 J 29/34

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 C / 316 876 3	(22)	17.06.88	(44)	01.11.89
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Karl-Marx-Universität Leipzig, Karl-Marx-Platz, Leipzig, 7010, DD
(72)	Kießling, Dieter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Wendt, Gerhard, Doz. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Schöllner, Rolf, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Baeder-Bederski, Oliver, Dipl.-Chem.; Becker, Karl, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Weber, Manfred, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Welker, Jürgen, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54)	Verfahren zur Dimerisierung wasserstoffhaltiger Alkene in flüssiger Phase
------	---

(55) Alkene, wasserstoffhaltige Alkene, Dimerisierung, Katalysatoren, Nickelalumosilicate, flüssige Phase, Kraftstoffkomponenten, Oxosynthese, geringe Desaktivierung, Wasserstoff

(57) Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung von Kraftstoffkomponenten und Einsatzprodukten für die Oxosynthese durch Dimerisierung von Alkenen in Gegenwart von Festbettkatalysatoren. Die Erfindung hat die Aufgabe, Alkene mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute bevorzugt zu dimeren Reaktionsprodukten an bestimmten Katalysatoren mit geringer Desaktivierungsneigung umzusetzen. Die Aufgabe wird gelöst, indem wasserstoffhaltige Alkene bzw. Alkene, denen vor der Umsetzung Wasserstoff zugemischt wurde, an Katalysatoren, die aus nickeloxidfreien röntgenamorphen oder kristallinen Nickelalumosilicaten bestehen, in flüssiger Phase umgesetzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Dimerisierung wasserstoffhaltiger Alkene in flüssiger Phase, dadurch gekennzeichnet, daß Wasserstoff in Alkenen gelöst wird und das Gemisch aus Alkenen und Wasserstoff bei Reaktionstemperaturen von 320 bis 450 K an einem nickeloxidfreien Nickelalumosilicat-Katalysator bei einer Katalysatorbelastung von 1 bis 20 v/vh und Drücken von 0,1 bis 6 MPa umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator röntgenamorph ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Propen/n-Butengemische, n-Buten/i-Butengemische bzw. Alkengemische, die inerte Verdünnungsmittel wie Alkane, Inertgase u. a. enthalten können und in denen Wasserstoff gelöst wurde, eingesetzt werden.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Dimerisierung wasserstoffhaltiger Alkene in flüssiger Phase

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Dimerisierung wasserstoffhaltiger Alkene in flüssiger Phase mit dem Ziel der Gewinnung von Kraftstoffkomponenten und Ausgangsprodukten für die Oxosynthese.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Alkene ($C_2 - C_4$) allein oder im Gemisch an festen Katalysatoren dimerisiert, codimerisiert bzw. oligomerisiert werden können. Die dabei gebildeten flüssigen Alkengemische können als Mischkomponente zur Erhöhung der Oktanzahl von Vergaserkraftstoffen bzw. als Ausgangsprodukt für die Oxosynthese zur Herstellung von Aldehyden und Alkoholen verwendet werden.

Acide Katalysatoren, wie z. B. amorphe Alumosilicate, dekationisierte Zeolithe, sulfonsaure Kationenaustauscherharze, Mineralsäuren auf Trägern u. a., bewirken eine bevorzugte Umsetzung der Alkene unter Bildung höherer Oligomere. Diese müssen aus dem Reaktionsgemisch destillativ abgetrennt und ggf. anschließend einer Rückspaltung unterworfen werden (DD-PS 121 630).

Bei der Verwendung von i-/n-Butengemischen als Einsatzprodukte wird dabei oft nur das i-Buten umgesetzt (DE-AS 194 398, DE-AS 1 213 837).

Katalysatoren, die Übergangsmetallverbindungen, z. B. des Nickels, Cobalts und Palladiums auf anorganischen Trägermaterialien enthalten, bewirken die Bildung höherer Anteile an Dimeren. In der DE-AS 1 911 030 wird ein $NiO-Al_2O_3-SiO_2$ -Katalysator beschrieben, bei dessen Einsatz Dimerenselektivitäten $\approx 80\%$ erreicht werden. Hohe Dimerenselektivitäten werden erhalten, wenn mit Nickel-, Aluminium- und Na^+ -Ionen ionenausgetauschte Sili-cagelkatalysatoren eingesetzt werden. Aufgrund der geringen Umsätze ist die Dimerenausbeute allerdings sehr niedrig (US-P 3 816 555). Höhere Dimerenausbeuten werden erreicht, wenn Alkene in Gegenwart von Katalysatoren umgesetzt werden, die aus Nickelalumosilicaten bestehen (DD-PS 0 152 330, DD-PS 0 152 331).

Weiterhin ist bekannt, nickelionenausgetauschte Zeolithe als Katalysatoren für die Dimerisierung von Alkenen einzusetzen, die vor der Reaktion mit anorganischen oder organischen Basen behandelt wurden (DE-OS 2 347 235). Diese Behandlung bewirkt eine Erhöhung der Dimerenselektivität und der n -Alken-Ausbeute.

Eine Vorbehandlung nickelausgetauschter Zeolithkatalysatoren mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen erhöht die katalytische Aktivität bei der Alkendidimerisierung ebenfalls. Allerdings sinkt die Dimerenausbeute und die Desaktivierung der Katalysatoren nimmt infolge Bildung stark saurer Zentren zu (I. V. Elev, B. N. Shelimov, V. B. Kazansky: J. Catal. 89, 470 (1984)).

In der US-P 3 658 935 wird ein Verfahren zur Dimerisierung von Alkenen unter Zusatz einer geringen Wasserstoffmenge beschrieben mit dem Ziel, Alkene und Diene partiell zu hydrieren, um die Katalysatordesaktivierung herabzusetzen.

Die Nachteile der bekannten technischen Verfahren bestehen darin, daß Katalysatoren mit vergleichsweise niedrigen Raum-Zeit-Ausbeuten bei hohen Umsätzen mit niedrigen Dimerenselektivitäten und mit hoher Desaktivierungsneigung eingesetzt werden.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein kostengünstiges Verfahren zur Dimerisierung von Alkenen in flüssiger Phase zu finden, bei dem Alken/Wasserstoffgemische direkt oder Alkene, denen vor der Umsetzung Wasserstoff zugemischt wurde, mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute zu dimeren Reaktionsprodukten (ohne Hydrierung von Reaktionsprodukten) umgesetzt werden.

Im Vergleich zur Dimerisierung reiner Alkene bzw. Alkengemische soll sich das Verfahren dadurch auszeichnen, daß die Desaktivierung der eingesetzten Katalysatoren verringert wird, wodurch sich die Katalysatorstandzeiten erhöhen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein effektives Verfahren zur Dimerisierung von Alkenen, bevorzugt n-Butenen, n-/i-Butengemischen und n-Buten/Propen-Gemischen, in flüssiger Phase an fest angeordneten Katalysatoren zu entwickeln, bei dem mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute dimere Reaktionsprodukte gebildet werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß Wasserstoff in Alkenen gelöst wird und das Reaktionsgemisch in Gegenwart von röntgenamorphen oder kristallinen Nickelalumosilicat-Katalysatoren umgesetzt wird.

Es ist von wesentlicher Bedeutung, daß der Katalysator nickeloxidfrei ist bzw. frei von Nickelverbindungen, die durch Wasserstoff leicht zu metallischem Nickel reduziert werden.

Es ist auch möglich, technisch anfallende wasserstoffhaltige Alkengemische direkt oder nach Zumischung von Alkenen einzusetzen. Die Alkene können auch inerte Verdünnungsmittel wie Inertgase und C_2 - C_5 -Alkane enthalten. Es ist überraschend, daß die Dimerisierung der Alkene in Gegenwart von Wasserstoff an röntgenamorphen oder kristallinen Nickelalumosilicaten ohne Hydrierung von Einsatz- oder Reaktionsprodukten stattfindet. Der Wirkungsmechanismus ist bisher noch nicht geklärt. Die Dimerisierung erfolgt dabei mit vergleichsweise höheren Umsatzgraden und vergleichbaren Selektivitäten als bei Einsatzprodukten, die keinen Wasserstoff enthalten. Dies wird dadurch erreicht, daß Katalysatoren eingesetzt werden, die aus röntgenamorphen und/oder kristallinen Nickelalumosilicat-Katalysatoren bestehen. Im Vergleich zur Dimerisierung reiner Alkene bzw. Alkengemische ist die Desaktivierung der eingesetzten Katalysatoren geringer, wodurch höhere Standzeiten erreicht werden.

Die Dimerisierungsreaktion kann in einem Reaktor mit fester oder bewegter Katalysatorschicht in kontinuierlicher Arbeitsweise bei Reaktionstemperaturen von 320 bis 420 K, Kontaktbelastungen von 1 bis 20 v/vh und Drücken von 0,1 bis 6 MPa durchgeführt werden.

Es wird eine deutliche Steigerung der katalytischen Aktivität festgestellt, wenn H_2 vorzugsweise bis zur Sättigung in das flüssige Alken eingeleitet wird. Dabei kann der H_2 -Gehalt im flüssigen Alken 1 bis 30 Mol-% betragen. Das erfindungsgemäß durchgeführte Verfahren zeichnet sich gegenüber bisherigen Verfahren dadurch aus, daß Alkene durch Zumischen von Wasserstoff, bzw. daß Alken-Wasserstoffgemische ohne vorherige Abtrennung von Wasserstoff ohne Hydrierung der Einsatz- und Reaktionsprodukte mit höheren Dimerenausbeuten umgesetzt werden können.

Das Wesen der Erfindung soll an nachstehenden Beispielen erläutert werden:

Beispiel 1

In einem kontinuierlichen Festbettreaktor wird bei einem Druck von 3,5 MPa, einer mittleren Reaktionstemperatur von 370 K und einer Kontaktbelastung von 9,3 v/vh ein Gemisch aus 45,5 Ma-% But-1-en, 12,5 Ma-% trans But-2-en, 7,5 Ma-% cis But-2-en, 2,5 Ma-% iso Buten und 32,0 Ma-% n- und i-Butan, welches bei Raumtemperatur und einem Druck von 3,5 MPa mit H_2 gesättigt wurde, an einem Katalysator (spezifische Oberfläche nach BET-Methode $218 \text{ m}^2/\text{g}$), bestehend aus 10,4 Mol-% NiO und 3,0 Mol-% Al_2O_3 auf SiO_2 , hergestellt durch Ausfällen von $Ni(OH)_2$ und $Al(OH)_3$ bei einem pH-Wert von 7,4 und einer Temperatur von 340 K aus einer Lösung von Wasserglas, $NaHCO_3$, $Ni(NO_3)_2$ und $Al(NO_3)_3$ mit HNO_3 , wobei der Niederschlag alkalifrei (Alkali-

gehalt $\leq 0,02$ Ma.-% Na_2O) gewaschen, getrocknet, mit 3 Ma.-% Graphit verpreßt, gemahlen und bei 770 K im Luftstrom 5 Stunden thermisch behandelt wird, umgesetzt.

Nach Einstellung stationärer Bedingungen entsteht mit einem Umsatz von 38 % ein Oligomerengemisch, welches zu 90 % aus Dimeren (davon 5,3 % n-Octene; 53,6 % Methylheptene, 39,2 % Dimethylhexene und 1,9 % Trimethylpentene), 9 % aus Trimeren und 1 % aus Tetrameren besteht.

Ohne vorherige Sättigung des Ausgangsgemisches mit Wasserstoff entsteht unter gleichen Reaktionsbedingungen bei einem Umsatz von 12 % ein Oligomerengemisch, welches zu 91 % aus Dimeren (davon 6,6 % n-Octene, 47,8 % Methylheptene, 42,7 % Dimethylhexene und 2,9 % Trimethylpentene), 8 % aus Trimeren und 1 % aus Tetrameren besteht.

Beispiel 2

Unter den in Beispiel 1 genannten Bedingungen wird ein mit H_2 gesättigtes Gemisch aus 23,1 Ma.-% But-1-en, 43,7 Ma.-% cis But-2-en, 31,0 Ma.-% trans-But-2-en und 2,2 Ma.-% n-Butan an einem Katalysator (2,57 Mol-% NiO , 1,83 Mol-% Al_2O_3 und 95,60 Mol-% SiO_2 mit einer spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode von $369 \text{ m}^2/\text{g}$), bestehend aus einer Nickelalumosilicatschicht auf Silicagel, hergestellt durch gemeinsames Auffällen von Nickel- und Aluminiumhydroxid auf alkalifreies Silicagel mit Ammoniak bei einem pH-Wert von 8,4 und einer Temperatur von 340 K, wobei der Niederschlag getrocknet, verpreßt, gemahlen und bei 720 K im Stickstoffstrom 5 Stunden thermisch behandelt wird, umgesetzt. Nach Einstellung stationärer Bedingungen entsteht mit einem Umsatz von 57 % ein Oligomerengemisch, welches zu 91 % aus Dimeren (davon 5,1 % n-Octene, 68,9 % Methylheptene und 26,0 % Dimethylhexene) und 9 % aus Trimeren besteht. Ohne vorherige Sättigung des Ausgangsgemisches mit Wasserstoff entsteht unter gleichen Reaktionsbedingungen bei einem Umsatz von 26 % ein Oligomerengemisch, welches zu 92 % aus Dimeren (davon 5,7 % n-Octene, 74,2 % Methylheptene und 20,1 % Dimethylhexene) und 8 % aus Trimeren besteht.