



PATENTSCHRIFT 148 057

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 148 057 (44) 06.05.81 Int. Cl.³ 3(51) C 08 F 110/14
C 07 D 307/60
(21) WP C 08 F / 217 767 (22) 17.12.79

-
- (71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DD
(72) Hartung, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Heublein, Günther, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Lücke, Bernhard, Dr. Dipl.-Chem.; Müller, Günter, Dr. Dipl.-Chem.; Seeboth, Helmuth, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Stadermann, Dietmar, Dr. Dipl.-Chem., DD
(73) siehe (72)
(74) Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Organische Chemie, Büro für Patent- und Neuererwesen, 1199 Berlin, Rudower Chaussee 5
-

- (54) Verfahren zur Herstellung von Homooligomerisaten und -polymerisaten und von Maleinsäureanhydrid
-

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Homooligomerisaten und -polymerisaten und von Maleinsäureanhydrid aus C₄-Kohlenwasserstoffgemischen, wie sie in Benzinpyrolyseanlagen nach Abtrennung des But-1,3-diens und in Raffinerieanlagen anfallen, indem eine Polymerisationsstufe und eine Oxydationsstufe derart gekoppelt werden, daß ohne vorherige Abtrennung der zu polymerisierenden bzw. zu oxydierenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe umgesetzt wird. Dadurch ist die Einsparung von Trennprozessen möglich, so daß es sich um ein rationelles und ökonomisches Verfahren zur reaktiven Trennung von C₄-Kohlenwasserstoffen handelt. Es wurde gefunden, daß das Isobuten einer Butenfraktion direkt aus dem Gemisch heraus in Oligomere und Polymere übergeführt werden kann unter Erhalt der Eigenschaften von aus reinem Isobuten hergestellten Produkten. Es wurde weiterhin gefunden, daß das nach der Polymerisationsstufe zurückbleibende n-olefinhaltige Restgas in guten Ausbeuten anschließend zu Maleinsäureanhydrid oxydiert werden kann.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Homooligomerisaten und -polymerisaten und von Maleinsäureanhydrid

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein ökonomisches und rationelles Verfahren zur reaktiven Trennung von C_4 -Kohlenwasserstoffgemischen, die z.B. in Pyrolyseanlagen zur Ethylenherzeugung als Zwangsanfallprodukt entstehen, durch Polymerisation einer ungesättigten Komponente und anschließende Oxydation einer anderen ungesättigten Komponente, um so in einem Zwei-Stufen-Verfahren zu Polymeren und Maleinsäureanhydrid zu gelangen. Dabei werden Trennungs- und Reinigungsprozesse eingespart und Polymerisation bzw. Oxydation der ungesättigten Komponenten direkt aus dem Gemisch heraus durchgeführt.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht somit die Herstellung von Homooligomerisaten und -polymerisaten des Isobutens mit unterschiedlichen, durch die Reaktionsbedingungen variierbaren Molmassen.

Darüber hinaus ermöglicht die Erfindung die Herstellung von Maleinsäureanhydrid - einem wichtigen organischen Zwischenprodukt, das in verschiedene Applikationsgebieten eingesetzt werden kann - in einem nachfolgenden zweiten Verfahrensschritt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Isobuten, But-1-en sowie E- und Z-But-2-en auf kationischem Weg oligomerisiert und polymerisiert werden können. Dabei zeigt das Isobuten die größte Polymerisationsneigung, was sich in der hohen Reaktionsgeschwindigkeit und den erzielbaren hohen Molmassen der Polymere äußert.

Nach der DE-OS 2 708 303 können mit Hilfe einer LEWIS-Säure und eines Beschleunigers flüssige Butenpolymerisate hergestellt werden, wenn man C_4 -Raffineriegasgemische mit 10 bis 70 % Isobuten und 10 bis 30 % n-Butenen in genau einzuhalten- den Temperaturintervallen der Einwirkung mit HCl aktivierter trockener $AlCl_3$ -Teilchen aussetzt. Je nach Temperaturintervall und Initiatorkonzentration liegen die Molmassen der Polymerisate zwischen 335 und 1 300. Je niedriger Polymerisationstemperatur und Initiatorkonzentration sind, desto höher ist der Anteil an Isobuten-Struktureinheiten im Polymerisat. Höhere Polymerisationstemperaturen und höhere Initiatorkonzentrationen führen zu Polymeren, deren Gehalt an IR- und NMR-spektroskopisch ermittelten Isobuten-Struktureinheiten nicht mit der Umwandlung des Isobutens übereinstimmt. Eine Erklärung für diese Erscheinung kann nicht gegeben werden. Der erhöhte Poly-n-butengehalt soll zu stabileren Schmiermitteln und Schmiermittelzusätzen führen.

Nach der DE-OS 1 720 954 (PL-PS 114 323, GB-PS 1 140 988) kann Isobuten aus C_4 -Fraktionen in einem kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren in Polymere mit Molmassen bis zu 50 000 umgewandelt werden, wenn man als Initiator eine Mischung aus z.B. Ethylaluminiumdichlorid und Wasser im Molverhältnis zwischen 6 : 1 und 1 : 1 einsetzt. Die Polymerisation, die in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel abläuft, kann bei Temperaturen zwischen 0 und 50 °C 80 bis 100 %ige Umsätze liefern. Die Produkte, deren Molmassen zwischen 5 000 und 50 000 liegen und die farblose bis hellgelbe Leime darstellen, können als Zusätze zu Schmierölen und Schmierfetten und hydraulischen Ölen verwendet werden. Alle angeführten Beispiele gehen jedoch von reinem Isobuten als Einsatzprodukte aus.

Nach der DD-PS 126 148 kann aus einer Butenfraktion mit Hilfe eines AlCl_3 -Methanol-Komplexes Isobuten polymerisiert werden. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen sollte eine selektive Isobutenumwandlung erreicht werden können. Die Viskosität der Produkte, die als Schmieröle und VI-Verbesserer einsetzbar sind, läßt sich durch Polymerisationstemperatur, Initiatormenge und Geschwindigkeit der Initiatorzugabe steuern. Zumindest mit diesem Initiatorsystem scheint bei den angegebenen Polymerisationstemperaturen zwischen -30 und $+60^\circ\text{C}$ eine selektive Isobutenpolymerisation zweifelhaft zu sein, zumal keine Angaben zur Zusammensetzung der Restgase gemacht werden.

Weiterhin ist bekannt, daß sich olefinische Kohlenwasserstoffe mit ≥ 4 Kohlenstoffatomen durch heterogenkatalytische Gasphasen-oxydation in Maleinsäureanhydrid überführen lassen.

Es sind zahlreiche Verfahren bekannt, die es gestatten, n-Butene, But-1,3-dien sowie die butadien- und isobutenbefreite Pyrolyse- C_4 -Restfraktion bei erhöhten Temperaturen in guten Ausbeuten in Maleinsäureanhydrid umzuwandeln.

Es ist ferner möglich, auch die bei der Pyrolyse anfallende C_4 -Rohfraktion sowie die butadienfreie Mittelfraktion zur Maleinsäureanhydridherstellung einzusetzen.

Der Isobutenanteil dieser beiden C_4 -Fraktionen ist nicht in Maleinsäureanhydrid überführbar und unterliegt im wesentlichen der Totaloxydation (Verbrennung). Der Isobutenanteil beeinflusst die Maleinsäureanhydridbildung nachteilig, da infolge notwendiger geringerer Kontaktbelastung nur eine erheblich verminderte Raum-Zeit-Ausbeute erhalten werden kann.

Unter den Bedingungen der n-Butenoxydation wird das Isobuten aufgrund seiner höheren Reaktivität vorzugsweise totaloxydiert. Durch die starke Exothermie dieser Isobutenverbrennung, die sich in einer hohen Temperaturspitze (hot spot) äußert, wird die Reaktionsführung zusätzlich erschwert.

Als Katalysatoren für die Oxydation von n-Olefinen zu Maleinsäureanhydrid finden vielfältige Oxidgemische Anwendung, als

besonders geeignet haben sich jedoch Vanadin- und Phosphoroxide enthaltende Katalysatoren erwiesen.

Die Reaktion kann sowohl im Festbettreaktor als auch im Wirbelschichtreaktor durchgeführt werden; man arbeitet zweckmäßigerweise im allgemeinen bei Atmosphärendruck bzw. leicht erhöhtem Druck.

Nach der DD-PS 116 818 kann durch katalytische Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit mindestens 4 C-Atomen wie But-1-en, Butadien und C_4 -Fraktionen an Katalysatoren, die aus Vanadin- und Phosphoroxid sowie aus einem Erdalkalimetalloxid und/oder Thalliumoxid zusammengesetzt sind, in guten Ausbeuten Maleinsäureanhydrid erhalten werden, wenn man bei einer Badtemperatur um 390°C und einer Raumgeschwindigkeit von 5000 h^{-1} arbeitet sowie die Kohlenwasserstoffkonzentration in Luft auf etwa 1,1 Mol.-% einstellt.

Nach der DD-PS 118 073 wird z.B. But-1-en mit Luft in einem Festbettreaktor an einem V-P-Mg-Oxid enthaltenden Katalysator, wobei das Atomverhältnis $V : P : Mg = 1 : 1,1 : 0,1$ beträgt, unter definierten Reaktionsbedingungen in einer Ausbeute von 48,7 % zu Maleinsäureanhydrid oxydiert. Um die katalytische Aktivität des Katalysators zu erhöhen, kann während der Herstellung des Katalysatorprecursors z.B. eine Titanverbindung wie $TiCl_4$ zugegeben werden.

In der DD-PS 85 769 wird ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid aus C_4 -Fraktionen beschrieben. In einem Rohrbündelreaktor, der mit einem Katalysator aus 86 % TiO_2 , 4 % V_2O_5 und 10 % P_2O_5 gefüllt ist, werden bei einer Badtemperatur von 420°C (hot spot 530°C) 45,5 % Maleinsäureanhydrid, bezogen auf den Olefinanteil der Fraktionen, gebildet. Dem Einsatzgasstrom werden definierte Mengen einer organischen Phosphorverbindung wie Triisobutylphosphat zugesetzt, offenbar um Phosphorverluste des Katalysators zu kompensieren und so die Lebensdauer des Kontaktes zu erhöhen.

Es ist weiterhin ein Verfahren bekannt (DD-PS 113 210), das es ermöglicht, aus einer ungetrennten Pyrolyse- C_4 -Fraktion in einer ersten Verfahrensstufe durch Oxydation bzw. Ammoxy-

dation des Isobutenanteils Methacrolein bzw. Methacrylnitril zu gewinnen und in einer zweiten Verfahrensstufe die n-olefinhaltigen Restgase nach Zumischung von z.B. Luft zu Maleinsäureanhydrid zu oxydieren.

Ein Nachteil dieses Verfahrens liegt jedoch darin, daß in der ersten Stufe sowohl bei der Oxydation als auch bei der Ammoxydation der C₄-Fraktion ein Teil der n-Olefine (mindestens 10 %) durch Totaloxydation verlorenght.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, das in C₄-Kohlenwasserstoffgemischen aus Benzinpyrolyseanlagen, aus Raffinerieanlagen und aus Butandehydrierungsanlagen enthaltene Isobuten und die n-Butene durch reaktive Trennung in Form einer Polymerisationsstufe und einer sich daran anschließenden Oxydationsstufe zu verwerten.

Die Polymerisation des Isobutens soll dabei direkt aus dem Gemisch erfolgen, d.h. ohne vorherige Abtrennung der zu polymerisierenden Komponente und damit unter Einsparung von Trennprozessen verlaufen. Nach dem Polymerisationsschnitt soll das verbleibende Restgas, das noch die n-Butene und Butane enthält, als Einsatzgemisch für die Oxydationsstufe zur Verfügung stehen.

In der Oxydationsstufe sollen die im Restgas der Polymerisationsstufe enthaltenen n-Butene ohne vorherige Abtrennung und damit ebenfalls unter Einsparung von Trennprozessen in Gegenwart von Vanadin(IV)- und Phosphor(V)-oxid enthaltenden Katalysatoren in Maleinsäureanhydrid übergeführt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein ökonomisches und rationelles Verfahren zur Herstellung von Homooligomeren und -polymerisaten des Isobutens und von Maleinsäureanhydrid aus C₄-Kohlenwasserstoffgemischen ohne vorherige Abtrennung des Isobutens bzw. der n-Butene zu entwickeln, wobei die Nachteile der bekannten Verfahren beseitigt werden sollen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in einer Polymerisationsstufe aus einem C_4 -Schnitt mit Hilfe von Initiatoren, die eine kationische Polymerisation hervorrufen, Isobuten in Oligomere bzw. Polymere übergeführt wird. Die Polymerisation kann dabei u.a. durch LEWIS-Säuren oder durch LEWIS-Säuregemische ausgelöst werden.

Die LEWIS-Säuregemische, die zur Initiierung der Isobuten-Polymerisation dienen, werden kurz vor dem Beginn der Polymerisation aus den Komponenten, z.B. $AlBr_3$ und $TiCl_4$, hergestellt. Dabei kann ein Hilfslösungsmittel, z.B. ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoff wie Cyclohexan, Verwendung finden.

Die Oligomerisation und die Polymerisation können in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Sie sind sowohl in der verflüssigten C_4 -Kohlenwasserstoffmischung selbst oder in einem Lösungsmittel möglich, wobei aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe verwendet werden können.

Die Polymerisation kann bei Temperaturen zwischen -100 und $+100$ °C, vorzugsweise zwischen -75 und $+50$ °C, bei Atmosphärendruck oder erhöhtem Druck durchgeführt werden.

Die Isobutenoligomeren und -polymeren, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, besitzen die gleichen Eigenschaften wie die aus reinem Isobuten erhaltenen Produkte, so daß dieser Schritt des Verfahrens eine rationelle Methode darstellt, zu den genannten Produkten zu kommen.

Darüber hinaus wird die Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das nach der Polymerisation zurückbleibende Restgas, das im allgemeinen 50 bis 75 % n-Butenisomerengemisch, 15 bis 35 % n-Butan und 5 bis 20 % Isobutan enthält, nach Zumischung von Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltigen Gasen - zweckmäßigerweise verwendet man Luft - vorzugsweise in einem Festbettreaktor zu Maleinsäureanhydrid oxydiert wird.

Man verwendet Vanadin(IV)- und Phosphor(V)oxid enthaltende Katalysatoren, in denen mindestens ein kondensiertes Vanadylphosphat vorliegt, bei dem die auf eine Vanadylgruppe VO^{2+} bezogene Anzahl der terminalen Sauerstoffatome der kondensierten Phosphationen im Bereich zwischen 2,6 und 4 liegt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Restgas derart mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigem Gas gemischt, daß ein Molverhältnis Olefin zu Sauerstoff von 1 : 5 bis 1 : 50, vorzugsweise von 1 : 10 bis 1 : 30, erreicht wird.

Die Reaktionstemperatur kann zwischen 300 und 600 °C betragen, vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen zwischen 450 und 560 °C.

Zweckmäßigerweise wird unter Atmosphärendruck gearbeitet, wobei eine Kontaktzeit - bezogen auf das Katalysatorschüttvolumen - zwischen 0,1 und 3 sec, vorzugsweise zwischen 0,3 und 2 sec, eingestellt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in der Weise durchgeführt werden, daß das Restgas aus der Polymerisationsstufe nach Zumischung von Sauerstoff bzw. Sauerstoff enthaltenden Gasen direkt in den Reaktor zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid geleitet wird (direkte Kopplung beider Verfahrensstufen, Fig. 1, Weg a).

In diesem Falle ist es günstig, den Polymerisationsschritt in einer Kaskade von mehreren Polymerisationsreaktoren zu betreiben, um in den Reaktor zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid über einen langen Zeitraum kontinuierlich n-Olefine enthaltendes Restgas eingeben zu können.

Es ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aber auch möglich, das n-olefinhaltige Restgas nach einer Zwischenabscheidung in speziellen Auffangssystemen in den Reaktor der Oxydationsstufe zu leiten (indirekte Kopplung, Fig. 1, Weg b).

Hierdurch wird es möglich, das Restgas gegebenenfalls Reinigungsoperationen zu unterziehen. Außerdem kann Restgas in größerer Menge angesammelt werden, so daß eine kontinuierliche Eingabe unter Zumischung von Sauerstoff bzw. Sauerstoff enthaltenden Gasen in den Reaktor zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid möglich ist.

Eine Verknüpfung von zwei Verfahrensstufen führt zu einer nachteiligen Beeinflussung der zweiten Reaktionsstufe, was verschiedene Ursachen (Verunreinigungen durch Rückstände,

Steuerungsprobleme u.a.) haben kann.

Es ist daher überraschend, daß in der vorliegenden Erfindung die Maleinsäureanhydridbildung durch den vorgeschalteten Polymerisationsschritt in keiner Weise beeinflusst wird.

Die angeführten Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren erläutern, ohne es in irgendeiner Weise einzuschränken.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

In einem mit Rührer, Thermometer und Manometer sowie mit Kühl- bzw. Heizschlange ausgerüsteten Polymerisationsreaktor mit 5 l Fassungsvermögen werden 2 l eines C_4 -Kohlenwasserstoffgemisches der Zusammensetzung

- 0,2 % C_3 -Kohlenwasserstoffe
- 13,4 % n- und iso-Butan
- 24,5 % But-1-en
- 47,5 % Isobuten
- 13,6 % E- und Z-But-2-en
- 0,4 % But-1,3-dien

eingefüllt und die Temperatur auf etwa 40 °C eingestellt. Nun werden 6 mmol $AlBr_3$, gelöst in Cyclohexan, mit 0,36 mol $TiCl_4$ gemischt und nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten zum C_4 -Kohlenwasserstoffgemisch zugegeben. Dabei steigt die Temperatur an und wird bis zum Ende der Reaktion bei +50 °C konstant gehalten. Der Polymerisationsverlauf wird gaschromatographisch verfolgt und die Polymerisation nach beendeter Isobuten-Umsetzung (ca. 2 1/2 Stunden) durch Zugabe von Methanol abgebrochen. Das nicht umgesetzte Restgas (n-Butene, Butane) wird bei etwas erhöhter Temperatur ausgetrieben und entweder verflüssigt (C_4 -Kohlenwasserstoffzwischenabscheidung, indirekte Kopplung) oder nach Zumischung von Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltigen Gasen in den Reaktor der Oxydationsstufe geleitet (direkte Kopplung).

Beispiel 2:

Zur Polymerisation wird eine Butenfraktion, die nach der Extraktion von But-1.3-dien zurückbleibt, mit der folgenden Zusammensetzung eingesetzt:

0,3 % C ₃ -Kohlenwasserstoffe	4,9 % iso-Butan
22,1 % But-1-en	19,2 % n-Butan
40,7 % Isobuten	
6,5 % E-But-2-en	
5,9 % Z-But-2-en	
0,3 % But-1.3-dien	

Bei einer analogen Verfahrensweise wie im Beispiel 1, jedoch bei Temperaturen zwischen -60 und -70 °C, erhält man nach 10 Stunden Reaktionszeit in 65 %iger Ausbeute ein farbloses plastisches klebriges Produkt mit einer Molmasse von 80 000.

Beispiel 3:

Das gemäß Beispiel 1 in der Polymerisationsstufe zurückgebliebene Restgas weist z.B. die folgende Zusammensetzung auf:

66,9 % n-Butene (45,4 % But-1-en, 14,5 % E-But-2-en, 7,0 % Z-But-2-en)
24,5 % n-Butan und
8,5 % iso-Butan.

Das Restgas wird derart mit Luft vermischt, daß der Gehalt an n-Butenen im Eingangsgas des Reaktors der Oxydationsstufe 1,1 Vol.% beträgt. Es wird eine Kontaktzeit (bezogen auf das Katalysator-Schüttvolumen) von 0,5 sec eingestellt.

Der Reaktor ist mit 20 ml des in der DD-PS 113 210 beschriebenen Katalysators G (V-P-Mg-Oxid) oder mit 20 ml des in der gleichen Patentschrift beschriebenen Katalysators H (V-P-Fe-Oxid) beschickt und wird auf 442 °C bzw. auf 495 °C erhitzt.

Die Ausbeuten an Maleinsäureanhydrid, die Umsätze der n-Olefine und die Bildung der Totaloxydationsprodukte CO und CO₂ sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 4:

Das Restgas der Polymerisationsstufe nach obigem Beispiel 2, das z.B. die folgende Zusammensetzung aufweist:

61,8 % n-Butene (35,2 % But-1-en, 16,6 % E-But-2-en,
10 % Z-But-2-en)

23,4 % n-Butan und

14,8 % iso-Butan,

wird in der Weise mit Luft vermischt, daß im Eingangsgas des Reaktors zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid eine Konzentration von 1,05 Vol.% n-Butenen vorliegt.

Der Reaktor ist mit 20 ml eines Katalysators, der aus einer Kombination von Oxiden der Elemente Vanadin, Phosphor, Wolfram, Eisen und Titan im Atomverhältnis V : P : W : Fe : Ti = 1 : 7,9 : 0,1 : 3,5 : 3,1 besteht, beschickt. Die eingestellten weiteren Reaktionsparameter sowie die erhaltenen Ergebnisse sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Herstellung von Maleinsäureanhydrid (MSA)

Beispiel	Katalysator	Temperatur (°C)	Verweilzeit (sec)	Umsatz der n-Olefine (Mol.%)	MSA	Ausbeute (Mol.%) CO ₂ + CO
3	V-P-Mg-O	445	0,5	98,	51	27
	V-P-Fe-O	495	0,5	100	54	23
4	V-P-W-Fe-Ti-O	524	0,48	100	52	27

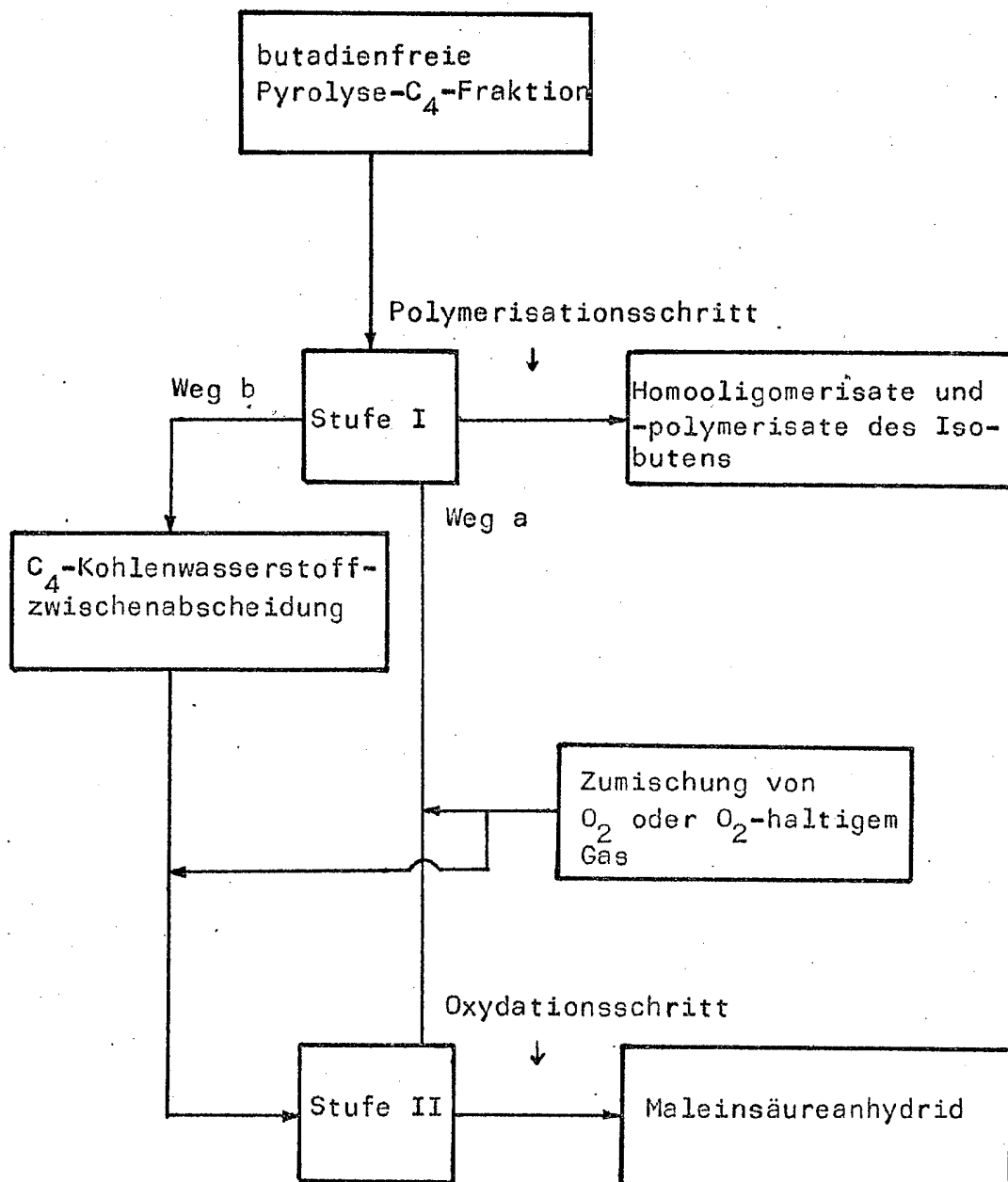
Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Homooligomerisaten und -polymerisaten und von Maleinsäureanhydrid, gekennzeichnet dadurch, daß zur Herstellung von Oligomeren und Polymeren des Isobutens und von Maleinsäureanhydrid eine Polymerisationsstufe und eine Oxydationsstufe derart gekoppelt werden, daß die genannten Oligomeren und Polymeren des Isobutens durch selektive Oligomerisation bzw. Polymerisation des Isobutens direkt aus dem Gemisch heraus ohne vorherige Abtrennung erfolgt und daß die Restgase der Polymerisationsstufe als Ausgangsgemisch für die Oxydationsstufe dienen, in der das genannte Maleinsäureanhydrid durch selektive Oxydation der n-Butene direkt aus dem Gemisch heraus ohne vorherige Abtrennung erzeugt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß zur Polymerisation C_4 -Kohlenwasserstoffgemische aus Benzinpyrolyseanlagen nach der But-1,3-dienabtrennung und aus Raffinerieanlagen ohne vorherige Auftrennung in die Komponenten eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß Isobuten mit Hilfe von Initiatoren, die einen kationischen Polymerisationsablauf bewirken, vorzugsweise LEWIS-Säuren und LEWIS-Säuregemischen, in Oligomere und Polymere mit Molmassen zwischen einigen Hundert und mehreren Hunderttausend übergeführt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß zur Isobuten-Polymerisation Mischungen von LEWIS-Säuren, vorzugsweise von $AlBr_3$ und $TiCl_4$ im Molverhältnis 1 : 10 bis 1 : 100, vorzugsweise 1 : 50 bis 1 : 70, eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Polymerisation in Substanz ohne zusätzliches Lösungsmittel und bei solchen Drücken und Temperaturen durchgeführt wird, daß die Monomermischung in flüssiger Phase vorliegt oder daß die Polymerisation in Lösungsmitteln

6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß die Polymerisation zwischen -100 und $+100$ °C, vorzugsweise zwischen -75 und $+50$ °C, durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß das n-olefinhaltige Restgas aus der Polymerisationsstufe nach einer Zwischenabscheidung oder direkt nach Zumischung von Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltigen Gasen oxydiert wird.
8. Verfahren nach Punkt 1, 2 und 7, gekennzeichnet dadurch, daß das Restgas aus der Polymerisation aus 50 bis 75 % n-Butenen, 15 bis 35 % n-Butan und 5 bis 20 % Isobutan besteht.
9. Verfahren nach Punkt 1, 2, 7 und 8, gekennzeichnet dadurch, daß zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid Vanadin(IV)- und Phosphor(V)-oxid enthaltende Katalysatoren verwendet werden, in denen mindestens ein kondensiertes Vanadylphosphat vorliegt, bei dem die auf eine Vanadylgruppe VO^{2+} bezogene Anzahl der terminalen Sauerstoffatome der kondensierten Phosphationen im Bereich 2,6 und 4 liegt.
10. Verfahren nach Punkt 1, 2 und 7 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß die Oxydation des n-olefinhaltigen Restgases aus der Polymerisationsstufe bei Temperaturen zwischen 300 und 600 °C, vorzugsweise zwischen 450 und 560 °C, erfolgt; eine Kontaktzeit zwischen 0,1 und 3 sec, vorzugsweise zwischen 0,3 und 2 sec, eingestellt wird.
11. Verfahren nach Punkt 1, 2 und 7 bis 10, gekennzeichnet dadurch, daß das Restgas derart mit Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltigen Gasen gemischt wird, daß ein Molverhältnis Olefin zu Sauerstoff von 1 : 5 bis 1 : 50, vorzugsweise von 1 : 10 bis 1 : 30, erreicht wird.

Fig. 1

Prinzipschema des Verfahrens zur Herstellung von Homooligomerisaten und -polymerisaten und von Maleinsäureanhydrid



Weg:

- a direkte Kopplung
- b indirekte Kopplung