

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z. 14254 We/Hö  
Ludwigshafen a. Rh., den 21. Juni 1943.

## Verfahren zur Herstellung von Diolefinen.

Es ist bekannt, 1,3-Dioxane, die in 4-, 5- oder 6-Stellung oder in mehreren dieser Stellungen mono- oder dialkyl-substituiert sind, zu den entsprechenden Diolefinen zu spalten, indem man sie in der Gasphase, vorzugsweise im Gemisch mit Wasserdampf oder anderen inerten Gasen, bei erhöhter Temperatur über wasserabspaltende Katalysatoren leitet. Als Katalysatoren dienen hierbei vorzugsweise saure Salze der verschiedenen Phosphorsäuren oder auch neutrale Salze, die unter den Umsetzungsbedingungen sauer wirken. Diese Stoffe können auch geringe Mengen der freien Phosphorsäuren enthalten. Diese Katalysatoren werden infolge von Harzbildung oder durch Bildung kohlenstoffhaltiger Abscheidungen verhältnismässig schnell unwirksam. Beispielsweise klingt die Wirkung dieser Katalysatoren nach etwa 20 bis 30 Stunden ab, ausserdem treten infolge der starken Harzabscheidung auch oft Verstopfungen im Katalysatorrohr ein. Eine Wiederbelebung der Katalysatoren durch Abbrennen der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen mit sauerstoffhaltigen Gasen ist nicht möglich, da sie bei den für die Wiederbelebung in Betracht kommenden hohen Temperaturen ihre Aktivität verlieren.

Arbeitet man mit Dehydratisierungskatalysatoren, die keine Phosphorsäure enthalten und an sich durch Behandlung mit sauerstoffhaltigen Gasen wiederbelebt werden können, z.B. Aluminiumoxyd, Kaolin oder Bleicherden, so erhält man Umsätze von nur 3 bis 5 %, wobei viele Nebenerzeugnisse, vor allem Olefine gebildet werden.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass man Diolefine aus 1,3-Dioxanen der genannten Art in guter Ausbeute und mit geringem Katalysatorverbrauch herstellen kann, wenn man als Katalysatoren Phosphorsäuren im Gemisch mit Kieselsäure,

O.Z.14254.

- 2 -

vornehmlich Kieselgur, verwendet. Derartige Gemische ergeben mechanisch feste, hochaktive Katalysatoren, die durch Behandlung mit sauerstoffhaltigen Gasen wiederbelebt werden können und die auch bei wiederholtem Wiederbeleben nicht an Aktivität verlieren.

Zur Herstellung der Katalysatoren vermischt man vorteilhaft Phosphorsäure oder andere Sauerstoffsäuren des Phosphors, wie Metaphosphorsäure oder Pyrophosphorsäure, oder ein Gemisch aus diesen mit Kieselsäure, insbesondere Kieselgur, beispielsweise in annähernd gleichen Gewichtsteilen, doch kann man auch einen Überschuss an dem einen oder anderen Bestandteil anwenden. Man verknetet die Mischung, zweckmässig in Gegenwart von etwas Wasser. Dann formt man gegebenenfalls die Katalysator-masse, z.B. zu Kugeln, Zylindern oder Würfeln, und erhitzt die Formlinge auf höhere Temperatur, beispielsweise  $500^{\circ}$ . Statt die Katalysatoren zu regelmässigen Körpern zu formen, kann man die Masse auch, zweckmässig in dünnen Schichten, auf höhere Temperatur erhitzen und sie danach zu unregelmässigen Stücken zerkleinern. Durch Zusätze von natürlichen oder künstlichen Silikaten, wie Kaolin oder Hochofenschlacke, zu der Grundmischung kann man die mechanische Festigkeit der Katalysatoren noch erhöhen.

Die Spaltung der 1,3-Dioxane zu Diolefinen in Gegenwart dieser Katalysatoren wird in der Gasphase bei Temperaturen von  $150$  bis  $400^{\circ}$ , zweckmässig von  $200$  bis  $300^{\circ}$ , vorteilhaft bei gewöhnlichem Druck ausgeführt, wobei man zweckmässig das 1,3-Dioxan im Gemisch mit Wasserdampf oder anderen inerten Gasen anwendet. Bei Wasserdampf verwendet man auf 1 Gewichtsteil des Dioxans  $0,5$  bis  $5$ , vorzugsweise  $1$  bis  $2$  Gewichtsteile Wasserdampf. Die Umsetzung kann in einfachen Öfen bei verhältnismässig hohen Belastungen von stündlich  $0,5$  bis  $1$  Raumteil des flüssigen Dioxans je Raumteil Katalysator vorgenommen werden.

Die Wiederbelebung der Katalysatoren erfolgt bei Temperaturen von  $400$  bis  $600^{\circ}$ , vorzugsweise  $450$  bis  $500^{\circ}$ , mit sauerstoffhaltigen Gasen, insbesondere mit Luft, die man je nach der Menge der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen noch mit inerten Gasen, wie Stickstoff, verdünnen kann; dabei gelangt der Katalysator ohne weitere Nachbehandlung wieder in den Besitz seiner ursprünglichen Aktivität.

Der bei der Dioxanspaltung neben dem Olefin gebildete Formaldehyd gelangt bei der Anwendung von Wasserdampf als Verdünnungsgas nach Kondensation der abziehenden Gase und Dämpfe in die untere, wässrige Schicht und kann, gegebenenfalls nach Konzentrierung, beliebig weiterverwendet werden. In der oberen Schicht befindet sich das Diolefin und nichtumgesetztes Dioxan, das nach Abtrennen des Diolefins und der in geringen Mengen gebildeten Nebenprodukte durch Destillation in das Verfahren zurückgeführt werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, bei durchschnittlichen Umsätzen von 30 bis 60 % und Ausbeuten von 80 bis 90 % (bezogen auf umgesetztes Dioxan) einen Katalysatorverbrauch von nur 0,5 bis 0,8 % und weniger, bezogen auf hergestelltes Diolefin, zu erreichen.

Die in dem nachstehenden Beispiel angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

#### Beispiel.

45 Teile lufttrockene Kieselgur werden mit 5 Teilen Ortho- und 50 Teilen Pyrophosphorsäure unter allmählichem Zusatz von 1 Teil einer Suspension von 1 Teil Kieselgel in 3 Teilen 20 %iger Phosphorsäure 2 Stunden lang innig verknetet. Die entstandene Masse wird zu Zylindern von 6 mm Länge und 6 mm Durchmesser verformt, die nach kurzem Vortrocknen 5 Stunden lang auf 500° erhitzt werden.

Über 1 Teil dieses Katalysators werden stündlich 2 Teile 4,4-Dimethyl-1,3-dioxan (erhältlich durch Kondensation von Isobutylen und Formaldehyd) und 2 Teile Wasser in der Gasphase bei 200 bis 250° geleitet. Alle 48 Stunden wird die Umsetzung unterbrochen und der Katalysator durch 10-stündige Behandlung mit einem Luft-Stickstoff-Gemisch bei 500° wiederbelebt, wobei er jedesmal seine ursprüngliche Aktivität erreicht. Nach rund 500 Stunden (ohne die Wiederbelebungszeit) beträgt der durchschnittliche Umsatz 45 bis 55 %, wobei 80 bis 85 % des umgesetzten Dioxans zu Isopren, Wasser und Formaldehyd gespalten werden. Es werden 240 Teile Isopren erhalten bei einem Katalysatorverbrauch von etwa 0,5 %, auf das gebildete Isopren bezogen.

Verwendet man dagegen unter sonst gleichen Bedingungen einen der bisher vorgeschlagenen phosphorsäurehaltigen Katalysatoren, so muss der Katalysator bereits nach 60 bis 90 Stunden erneuert werden. Der Katalysatorverbrauch beträgt dann 10 bis 20 %, bezogen auf das gebildete Isopren.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Diolefinen aus 1,3-Dioxanen, die in 4-, 5- oder 6-Stellung oder in mehreren dieser Stellungen mono- oder dialkylsubstituiert sind, in der Gasphase mittels wasserabspaltender Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator Phosphorsäuren im Gemisch mit Kieselsäure, vornehmlich Kieselgur, verwendet.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT