

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Erfinders
Dr. Holz.

J. 77678 IVol/120.
Unser Zeichen: O.Z. 14 808.

Ludwigshafen/Rh., den 17. Juni 1944

Justus Liebig
Hb/Wg
in Brude

Verfahren zur Herstellung von stark verzweigten paraffinischen Kohlenwasserstoffen aus naphthenischen Kohlenwasserstoffen.

Es ist bekannt, geradkettige paraffinische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise solche mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck in Gegenwart von Wasserstoff mit Hilfe von Aluminiumhalogeniden als Katalysator zu verzweigten paraffinischen Kohlenwasserstoffen zu isomerisieren. So kann man z.B. n-Butan in i-Butan oder n-Pentan in i-Pentan umwandeln. Es ist auch schon vorgeschlagen worden, bei dem erwähnten Verfahren wesentliche Mengen gasförmiger paraffinischer Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Propan oder Butan, mitzuverwenden.

Die erforderlichen geradkettigen Ausgangsstoffe können beispielsweise durch Fraktionierung aus paraffinbasierten Erdölen oder aus Kohlenwasserstoffgemischen gewonnen werden, die durch katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd bei gewöhnlichem oder wenig erhöhtem Druck hergestellt wurden. Diese beiden Rohstoffe bestehen ausschließlich aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Viele Kohlenwasserstoffole, z.B. Fraktionen von naphthenbasierten Erdölen oder Schwelteeren oder von Hochdruckhydriererzeugnissen von Braun- oder Steinkohle usw. sind indessen Mischungen von paraffinischen Kohlenwasserstoffen mit mehr oder weniger erheblichen Mengen naphthenischer Anteile. So enthält z.B. das aus solchen Erzeugnissen gewonnene n-Hexan grössere Mengen von Methylcyclopentan oder das n-Heptan einen beträchtlichen Anteil an Methylcyclohexan usw. Eine Zerlegung derartiger Mischungen in paraffinische und naphthenische Bestandteile durch rektifizierende Destillation ist nicht ohne weiteres möglich, da die Siedepunkte der beiden Arten von Kohlenwasserstoffen bei gleicher Kohlenstoffzahl sehr wenig verschieden sind, nämlich nur etwa 2 bis 3° auseinanderliegen.

Naphthenische Kohlenwasserstoffe konnten im Gegensatz zu den paraffinischen Kohlenwasserstoffen für die Herstellung stark verzweigter paraffinischer Kohlenwasserstoffe, d.h. solcher mit mehreren tertiären oder einem quaternären Kohlenstoffatom, bisher nicht verwendet werden; vielmehr verursachen sie bei den Umsetzungen im Gemisch mit paraffinischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Aluminiumchlorid nach bekannten Verfahren häufig Störungen, da sie zur Bildung flüssiger Anlagerungsverbindungen mit Aluminiumchlorid neigen und infolgedessen einen hohen Katalysatorverbrauch bedingen. Man konnte naphthenische Kohlenwasserstoffe bisher nur so für die Herstellung von verzweigten paraffinischen Kohlenwasserstoffen verwenden, dass man sie bei Temperaturen über 400° und unter Drucken von 200 at und mehr in Gegenwart von hochaktiven Hydrierkatalysatoren mit Wasserstoff behandelte. Bei dieser Arbeitsweise wird aber ein erheblicher Anteil der Ausgangsstoffe zu niedrigsiedenden und gasförmigen Kohlenwasserstoffen aufgespalten. Dabei finden sich in den Reaktionserzeugnissen dieses Verfahrens nur verhältnismässig geringe Mengen verzweigter paraffinischer Kohlenwasserstoffe, die ausserdem überwiegend aus solchen mit nur einem tertiären Kohlenstoffatom bestehen, während Kohlenwasserstoffe mit mehreren tertiären oder einem quaternären Kohlenstoffatom fast gar nicht gebildet werden. Motorische Eigenschaften, wie sie heute von einem hochwertigen Fliegerbenzin gefordert werden, haben jedoch nur die zuletzt genannten stark verzweigten Kohlenwasserstoffe.

Es wurde nun gefunden, dass man stark verzweigte paraffinische Kohlenwasserstoffe ohne Gasbildung auch aus naphthenischen Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffmischungen, die wesentliche Mengen solcher enthalten, erhalten kann, wenn man sie bei Temperaturen unter 130° , zweckmässig zwischen 50 und 100° , in Gegenwart von Wasserstoff unter einem Druck von über 10 at, zweckmässig zwischen 30 und 200 at, mit Aluminiumhalogenid als Katalysator behandelt. Die Naphthene selbst können dabei Einzelkörper oder Mischungen mehrerer sein. Im Gegensatz zu der bisher bekannten Arbeitsweise bei höheren Temperaturen tritt in dem erfindungsgemäss einzuhaltenden Temperaturbereich kaum eine Spaltung zu Verbindungen mit einer geringeren Kohlenstoffzahl ein; vielmehr werden fast nur paraffinische Kohlenwasserstoffe gebildet, die die gleiche Kohlenstoffzahl wie der naphthenische

Ausgangsstoff besitzen. Die entstehenden paraffinischen Kohlenwasserstoffe bestehen dabei zum grossen Teil aus solchen mit mehreren tertiären oder einem quaternären Kohlenstoffatom, d.h. also solchen, die besonders günstige motorische Eigenschaften aufweisen. Ein Zusatz von Propan ist dabei nicht erforderlich.

Der Katalysatorverbrauch ist nur gering, obwohl die Cycloparaffine, wie oben erwähnt, zur Bildung von flüssigen Anlagerungsverbindungen mit dem Aluminiumhalogenid neigen, wodurch unter den bisher angewandten Bedingungen ein schnelles Nachlassen der Aktivität des Katalysators eintrat. Der Katalysatorverbrauch kann dadurch noch weiter vermindert werden, dass man Metalle oder Metalloxyde oder -halogenide von Metallen der 6. oder 8. Gruppe der 2. Spalte der 1. Gruppe des periodischen Systems oder Halogenide von Arsen oder Antimon hinzufügt. Durch solche Zusätze wird die Neigung des Aluminiumhalogenids zur Bildung von flüssigen Anlagerungsverbindungen zurückgedrängt, und der Katalysator kann nach der Umsetzung in praktisch unveränderter Form wiedergewonnen werden. Die Herstellung eines solchen Katalysators erfolgt zweckmässig durch Mischen der beiden Bestandteile in feingemahlenem Zustand. Zur Steigerung der Wirksamkeit empfiehlt es sich, dieses Gemisch bis in die Nähe des Sublimationspunktes des Aluminiumhalogenids zu erhitzen oder es zusammenzuschmelzen.

Der Katalysator kann in stückiger Form im Reaktionsraum angeordnet oder feinverteilt als Suspension zusammen mit den in flüssiger oder dampfförmiger Phase befindlichen umzusetzenden Kohlenwasserstoffen durch den Reaktionsraum geleitet werden. Es ist zweckmässig, den Katalysator in einer Menge von wenigstens 10 Gew.%, bezogen auf das im Reaktionsraum vorhandene Reaktionsgut, anzuwenden. Eine weitere wesentliche Steigerung der Wirksamkeit des Katalysators wird durch Zusatz von Chlorwasserstoff erreicht. Dabei ist es zweckmässig, eine Menge von wenigstens 10 Gew.% Chlorwasserstoff, bezogen auf das im Reaktionsraum befindliche Reaktionsgut, anzuwenden. Dagegen sind Spuren von Feuchtigkeit sorgfältigst auszuschliessen, da hierdurch der Umsatz herabgesetzt und der Katalysatorverbrauch gesteigert wird.

Beispiel.

400 Gew.Teile Cyclohexan werden mit 60 Gew.Teilen gepulvertem

Aluminiumchlorid und 30 Gew. Teilen flüssigem trockenem Chlorwasserstoff in Gegenwart von Wasserstoff in einem Eisenautoklaven 6 Stunden lang unter Rühren bei einem Druck von 150 at auf 100° erhitzt. Das Erzeugnis enthält 1 % Isobutan, 20 % 2,2-Dimethylbutan (Neohexan), 6 % 2,3-Dimethylbutan und 18 % 2- bzw. 3-Methylpentan neben wenig n-Hexan. Der Rest besteht aus nicht umgesetztem Cyclohexan und geringen Mengen Methylcyclopentan. Der Katalysator kann unverändert wiedergewonnen werden.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von stark verzweigten paraffinischen Kohlenwasserstoffen aus naphthenischen Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffmischungen mit wesentlichen Mengen naphthenischer Kohlenwasserstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass man diese Ausgangsstoffe bei Temperaturen unter 130°, zweckmässig bei 50 bis 100°, in Gegenwart von Wasserstoff und vorteilhaft von Chlorwasserstoff unter einem Druck von über 10 at, zweckmässig zwischen 30 und 200 at, mit Aluminiumhalogenid als Katalysator behandelt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Kleber