

aus Kretzsch, Techn. Anorganische Chemie in der Katalyse, u.
3450-30/501 - 23 Polymerisationen. S. 428.

Gegenüber anderen polymerisierend wirkenden Chemikalien zeichnen sich oberflächenaktive Stoffe dadurch aus, dass sie aus einem Gemisch von mehreren verschieden stark ungesättigten Verbindungen vielfach nur die Polymerisierung bestimmter Körpergruppen beschleunigen. Von dieser Eigenschaft aktiver Stoffe macht man überall dort Gebrauch, wo leicht zur Polymerisation neigende Stoffe aus Stoffgemischen infolge ihrer Neigung zur Harzbildung entfernt werden müssen. Auf diese Weise lassen sich Spaltbenzin und Rohbenzol von den leicht zur Polymerisation neigenden Diolefinen befreien, ohne dass gleichzeitig die infolge ihrer motorischen Eigenschaften geschätzten Olefine mitpolymerisiert werden.

Polymerisation von höheren Äthylenkohlenwasserstoffen. S. 427/428

Die unter dem Namen Floridin bekannte natürliche Bleicherde vermag, wie L. Gurwitsch gezeigt hat, auch die höheren Glieder der Äthylenkohlenwasserstoffe zu polymerisieren.

Beim Überleiten von Propylen über entwässerte Floridaerde konnte F.H. Gayer schon bei einer Temperatur von 360° und bei gewöhnlichem Druck eine Polymerisation des Propylens beobachten. Die katalytische Wirksamkeit der Floridaerde kann noch gesteigert werden, wenn man diese Bleicherde mit Salzsäure behandelt. Das bei der katalytischen Polymerisation erhaltene Reaktionsprodukt besteht aus einer Reihe homologer Olefine von 5-9 Kohlenwasserstoffatomen und geringen Mengen paraffinischer Kohlenwasserstoffe.

Nach S.W. Lebedew und J.A. Borgmann sind die Eigenschaften des Polymerisats ausser von der Temperatur auch vom Aktivierungsgrad der Bleicherde abhängig. Eine solche Aktivierung wird durch Erhitzen der Erde auf $150-800^{\circ}$ erzielt. Mässig aktivierte Erden geben bei nicht zu hohen Temperaturen hochpolymere Produkte.

Pseudobutylene wird weiter nach S.W. Lebedew und S.M. Orlov bei Berührung mit Floridin schon bei gewöhnlicher Temperatur in polymere Produkte umgewandelt.

Hinsichtlich der Eigenschaft, die Polymerisation von Isobutylene zu katalysieren, verhalten sich nicht alle Oberflächenkontakte gleich. Nach J.M. Slobodin nimmt die katalytische Aktivität in der Reihe: Floridin, Kaolin und Kieselgel ab, wobei Kieselgel bereits inaktiv ist.

Floridin und Kaolin, die ebenfalls bei 100 und 200° inaktiv sind, erreichen bei 300° ihre maximale Aktivität.

434 Gefällte poröse Kieselsäure, an deren Oberfläche Aluminiumoxyd niedergeschlagen ist, ist nach F.H. Gayer als Kontakt bei der Polymerisation von Propylen etwa 20mal so wirksam als die beste Floridaerde. Die Wirksamkeit dieses Kontaktes wird erhöht und bleibt länger erhalten, wenn man zusammen mit dem Propylen Spuren von Salzsäure über den Kontakt leitet. Durch Wasserdampf, Sauerstoff oder Alkalien wird hingegen dieser Kontakt vergiftet.

Auswählende Polymerisation. 444

Reinigung von Spaltbenzin. 446

Die beim Spalten von Ölen, Mineralölen, Teer usw. nach irgendeinem Verfahren gewonnenen Spaltbenzine enthalten neben Paraffinkohlenwasserstoffen noch Naphthenkohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe sowie ungesättigte Kohlenwasserstoffe, und zwar Olefine, wie Diolefine. Manche Spaltbenzine enthalten überdies noch geringe Mengen von Schwefelverbindungen.

Von diesen Beimengungen der Paraffinkohlenwasserstoffe üben die Naphthen-Kohlenwasserstoffe, die aromatischen Kohlenwasserstoffe und die Olefine insofern eine günstige Wirkung bei der Verwendung solcher Benzine als Motortreibstoffe aus, als sie die wertvollen klopfesten Eigenschaften des Spaltbenzins bedingen.

Als schädlich sind hingegen die Diolefine und Schwefelverbindungen anzusehen; erstere deshalb, weil sie sich sehr leicht polymerisieren und durch Abscheidung der gebildeten harzartigen Polymerisate zu Betriebsstörungen Anlass geben, während die gegebenenfalls vorhandenen Schwefelverbindungen ihrerseits Korrosionen bedingen.

Bei der früher üblichen chemischen Reinigung dieser Spaltbenzine mit Schwefelsäure werden zwar die Diolefine polymerisiert, gleichzeitig aber auch die übrigen wertvollen Bestandteile der Spaltbenzine aus diesen entfernt, denn die Olefine werden durch die Schwefelsäure gleichfalls polymerisiert und die aromatischen Kohlenwasserstoffe ebenfalls in Form von Sulfonsäuren aus dem Benzin abgeschieden. Es geht somit bei dieser chemischen Reinigung nicht nur die Klopfestigkeit des Benzins verloren, sondern es wird gleichzeitig auch die Ausbeute des Benzins vermindert.

447 Gegenüber Schwefelsäure besitzen aber bestimmte Polymerisationskontakte die Eigenschaft, aus solchen Spaltbenzinen lediglich die schädlichen Diolefine zu polymerisieren, während die wertvollen Olefine und Aromaten im Benzin unverändert bleiben.

Eine solche auswählende Eigenschaft besitzt, wie T.T. Gray erstmals beobachtet hat, die unter der Bezeichnung Floridaerde oder Floridin bekannte Naturerde amerikanischer Herkunft.

1. Entfernung der Diolefine. Die an sich langsam verlaufende Polymerisation der im Spalt-, aber auch im Polymerbenzin vorhandenen Diolefine zu hochmolekularen flüssigen Produkten wird vornehmlich durch die von T.T. Gray erstmals benützte Naturerde Floridas katalysiert. Die grosse Bedeutung, welche diese einfache katalytische Reinigung von Spaltbenzinen erlangt hat, gab Veranlassung, auch andere aktive Stoffe auf ihre Eignung zur auswählenden Polymerisation der in solchen Benzinen vorhandenen Diolefine zu untersuchen, und auf ihre Eignung zu prüfen.

442 Von russischen Forschern sind auch die in Russland an verschiedenen Stellen anzutreffenden Naturerden auf ihre Eigenschaft, Spaltbenzin auswählend zu polymerisieren, geprüft worden. Während nach E. Ginzburg und A. Markarjanz Saurachaner Ton sich nicht so gut wie Floridaerde zur Kontaktreinigung eignet, zeigt sich nach I. Bespolow die Gumbrinerde hinsichtlich ihrer Wirkung der Schwefelsäurebehandlung gleichwertig und ist wirksamer als die Behandlung mit Chlorzink. Nach A.F. Dudenko zeigt sogar ein mit Gumbrinerde behandeltes Spaltbenzin eine noch grössere Oxydationsbeständigkeit als das mit Floridin erhaltene Produkt.

Die Intensität der Wirkung der Gumbrin-Bleicherde ist nach L. Guchmann, A. Degtjerjewa und A. Nagijew neben der Kontaktmenge auch von der Polymerisationstemperatur abhängig. Nach 20 Minuten langem Erhitzen auf 180° in Gegenwart von 5 % Gumbrinerde oder auf 225° mit 3 % derselben Erde erhält man ein Benzin gleicher Stabilität wie mit Schwefelsäure. Erhitzen auf 225° in Gegenwart von 5 % Erde gibt ein noch weit stabileres Produkt.

Eine durch Säurebehandlung aktivierte Montmorillonit-Bleicherde ist nach R.E. Manley und W. Ulrich ebenfalls zur Reinigung von Spaltbenzin geeignet. Mit Säure behandelten Ton verwendet auch R.C. Osterstrom. Auch die aus bayrischen Rohtonen hergestellten aktivierten Bleicherden sollen sich nach O. Eckart im Gegensatz zu der Ansicht von R. Fussteig ebenfalls zur Kontaktreinigung von Spaltbenzin eignen.

447 Von grossoberflächigen Stoffen sind zur Entfernung von Harz bildnern aus Spaltbenzin noch Kieselsäuregel, Bauxit und aktive Kohle vorgeschlagen worden, ohne dass aber diese aktiven Stoffe die natürlichen Bleicherden zu verdrängen vermochten.

Nach P. Sommerville und E. Williams soll die durch Zerset-

zung einer Halogenverbindung des Siliciums mit Wasser ab-
schiedene gallertartige Kieselsäure zur Entfernung von Polyme-
risationsprodukten aus Spaltbenzinen geeignet sein. Kieselsäu-
regel haben auch P.M.E. Schmitz, R.C. Osterstrom sowie F.A.
Apgar und K.A. Beach zur Kontaktreinigung empfohlen.

Neben Floridin soll auch Bauxit oder aktive Kohle aus Spalt-
benzindämpfen Harzbildner entfernen. Den zur Polymerisierung be-
nützten Bauxitkontakt tränkt die Burmah Oil Co. zunächst mit
Eisen- oder Aluminiumsulfat und glüht anschliessend. Zur Erhö-
hung der Aktivität kann auch der Bauxit vorher mit Schwefeltri-
oxyd behandelt werden.

Aktivkohle haben schliesslich noch R.C. Osterstrom sowie
F.A. Apgar und K.A. Beach zur Polymerisation der im Spaltbenzin
vorhandenen Diolefine vorgeschlagen. Mit Hilfe dieser aktiven
Stoffe, insbesondere aber mit Bleicherde, lässt sich die Reini-
gung des Spaltbenzins von Harzbildnern auf die verschiedenste
Weise durchführen, wie eine ausführliche Patentliteratur erkennen
lässt. Neben Verfahren, bei denen die Polymerisation der Diole-
fine beim Überleiten der Dämpfe der Spaltbenzine vorgenommen
wird, sind auch Verfahren bekannt geworden, die diese Reinigung
in flüssiger Phase gestatten. Neben gekörnter Bleicherde wird
auch mit pulverförmigen Kontakten gearbeitet. Die Kontaktschicht
kann ferner während der Polymerisation der Diolefine ruhen oder
bewegt werden.

§ 450 Von diesen verschiedenen Verfahren zeichnen sich diejeni-
gen Arbeitsweisen durch eine grosse Einfachheit aus, bei denen
die Dämpfe durch eine ruhende Bleicherdeschicht geführt werden.
~~Bei dieser ursprünglich von T.T. Gray vorgeschlagenen Arbeits-~~
weise werden die Dämpfe von Spaltbenzinen bei einer solchen Tem-
peratur durch die Bleicherdeschicht hindurchgeleitet, bei der
die durch Polymerisation aus den Diolefinen gebildeten Produkte
noch flüssig bleiben. -

§ 458 Zur Entfernung von verharzenden Verunreinigungen erhitzt
die Pure Oil Co. Kohlenwasserstoffdestillate auf Temperaturen
von 190 bis etwa 280°, und zwar unter einem solchen Druck, dass
die Kohlenwasserstoffe flüssig bleiben. Nach erfolgter Polymeri-
sation wird der Druck entspannt und die Kohlenwasserstoffe im
Dampfstrom von dem Kontakt getrennt und fraktioniert.

§ 460 Bei der Druckreinigung von Spaltbenzinen in flüssiger Phase
ist es nicht immer notwendig, das gesamte Benzin einer Kontakt-
behandlung zu unterwerfen. In vielen Fällen genügt schon die
Behandlung des die Diolefine enthaltenden Anteiles, so zerlegt

E.C. Herthel das Spaltbenzin durch fraktionierte Destillation in einen niedrigsiedenden und einen höhersiedenden Anteil. Der erste wird nur mit Alkali, der letztere in flüssiger Phase oberhalb 195° mit Bleicherde behandelt.

§ 441 Neben der einfachen Behandlung der Spaltbenzine zur Entfernung der in diesen enthaltenen labilen ungesättigten Verbindungen sind auch noch Verfahren bekannt geworden, bei welchen neben der katalytischen Polymerisation auch die durch Chemikalien, meistens Schwefelsäure, hervorgerufene Polymerisation mit zur Reinigung der Spaltbenzine herangezogen wird.

So behandeln E.B. Miller und G.C. Connolly die Spaltbenzine zunächst mit solchen geringen Mengen (1 %) 80-93,5 %iger Schwefelsäure, dass nur die leicht reagierenden harzbildenden Bestandteile polymerisiert werden. Der gebildete Schlamm wird entfernt und die noch sauren Spaltbenzine werden in Anwesenheit von festen aktiven Stoffen solchen höheren Temperaturen und Drucken ausgesetzt, dass sie in flüssiger Phase verbleiben. Die noch in den Benzin verbliebenen Harzbildner werden so entfernt.

Polymerisation von Isoolefinen. § 450

Liegen in einem Gemisch von ungesättigten Kohlenwasserstoffen neben normalen Olefinen auch Isoolefine vor, so lässt sich durch Wahl bestimmter Kontakte die Polymerisation der ungesättigten Körper so lenken, dass ausschliesslich oder doch vorwiegend die Isoolefine polymerisiert werden.

Zur Katalysierung dieser auswählenden Polymerisation der Isoolefine bei Temperaturen von 200° eignen sich neben Aluminiumoxyd auf Holzkohle oder Kieselgur niedergeschlagene Phosphorsäure oder auf Kieselgel aufgetragenes Cadmium. Zur Katalysierung dieser Reaktion arbeitet man bei Temperaturen von 50-150° und bei Atmosphärendruck, während bei Temperaturen bis 250° Drucke von 4-7 at angewendet werden müssen.

Ein Gasgemisch von 10-20 % Isobutylen und 20-40 % normalen Olefinen liefert unterhalb 150° bei Atmosphärendruck innerhalb 5-40 Sekunden ein im wesentlichen aus Isoolefinpolymerisat bestehendes Produkt. Nach Abtrennung desselben kann man die unveränderten normalen Olefine für sich noch weiter polymerisieren.

Alar