

3996-30/301 et al

145

003769

DIE POLYMERISATION VON PROPEN MIT AlCl_3 ALS KATALYSATOR

N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ
LABORATORIUM - AMSTERDAM

BERICHT Nr. S 7413

TITEL: Die Polymerisation von Propen
mit AlCl_3 als Katalysator

VERFASSER: R. H. Mettivier Meyer

TITEL: Die Polymerisation von Propen mit
 AlCl_3 als Katalysator.

VERFASSER: R. H. Mettivier Meyer.

ZWECK DER UNTERSUCHUNG: Untersuchung über den
Einfluß der Polymerisationstemperatur
und Art des Reaktionsmediums auf die
Eigenschaften des Polymers.

ÜBERSICHT: In Fortsetzung der Vorversuche,
die Gegenstand des Berichtes S 7017
waren, d.h. die Polymerisation des
Propens mit AlCl_3 , sind jetzt Versuche
unternommen worden, um den Einfluß
der Polymerisationstemperatur und des
Aufbaues des Reaktionsmediums festzustellen.
Einerseits wurden rein satzweise
Polymerisationen durchgeführt, bei

denen AlCl_3 einer flüssigen Mischung aus Propen + Propan oder aus Propen + Propan + Petroleum oder Benzin zugesetzt wurde, und andererseits wurden satzweise Polymerisationen vorgenommen, bei denen eine Propen/Propan-Mischung in eine Aufschwemmung von AlCl_3 in aromatenfreies Petroleum eingeführt wurde.

Um den tatsächlichen AlCl_3 -Verbrauch festzustellen, wurden auch einige Versuche halbtechnischen Ausmaßes unternommen, bei denen der Ausgangsstoff für die Polymerisation, eine PP-Fraktion (aus Pernis) in flüssigem Aggregatzustand, in einen Stoff eingeführt wurde, der ausschließlich aus Propan + Polymeren bestand. Einer dieser

Versuche war diskontinuierlich
(satzweise), der andere kontinuierlich,
insoweit dies überhaupt in unserem
Gerät möglich war.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Durch die Polymerisation
von Gasen, die Propen enthalten (wie
z.B. die PP-Fraktion aus Pernis, die
aus 20 bis 25 % Propen und 75 - 80 %
Propan besteht), mit AlCl_3 als Katalysator
läßt sich eine große Polymerausbeute
erzielen, die ein besonders hohes
Viskositätsverhalten und verhältnis-
mäßig gutes Viskositäts/Temperatur-
Verhalten aufweisen, bei außerordentlich
niedrigem Conradson-Verkokungswert
und heller Farbe.

Hierzu ist es jedoch notwendig,
die Polymerisation bei niedriger Tempe-

ratur (um 0°C oder vorzugsweise noch niedriger) vorzunehmen und sie wenn möglich kontinuierlich zu gestalten.

Um hohe Ausbeute (80 Gew.% und höher), hohe Viskosität (800 sek Saybolt Union / 210°F^{+}) und höher) und eine hohe Viskositätspolhöhe (75 und höher) zu erreichen, haben sich folgende Punkte als wichtig herausgestellt:

- a) Die Polymerisationstemperatur hat 0°C oder noch niedriger zu liegen;
- b) die Propenkonzentration im Reaktionsmedium ist während der Polymerisation so niedrig wie möglich zu halten;
- c) während der Polymerisation muß das Reaktionsmedium inaktive Substanz

⁺) $98,89^{\circ}\text{C}$

aufweisen.

Im Hinblick auf den AlCl_3 -

Verbrauch ist es wichtig, daß

d) die Polymerisation in einem Medium

ausgeführt wird, das Propenpolymere

enthält, die schon gebildet wurden,

in dem AlCl_3 -Mengen wahrscheinlich

vorhanden sind, die sehr große

Aktivität aufweisen.

All diese Vorgänge werden

gleichzeitig erfüllt, wenn die Mischung

Propen/Propan in flüssigem Zustande

polymerisiert und wenn kontinuierlich

gearbeitet wird (wegen der ständigen

Entladung der gebildeten Propanpolymer-

mischung). Auf diese Art und Weise

kann die Polymerisation in einem ver-

hältnismäßig einfachen Gerät mit

einem Verbrauch an AlCl_3 , der nur etwa 1 Gew.% beträgt, durchgeführt werden.

Vermittelst eines kleineren aber zur kontinuierlichen Durchführung geeigneten Gerätes wird sich feststellen lassen, inwieweit das Polymerisationsverfahren verbessert werden kann.

Es hat sich ferner herausgestellt, daß das Aufarbeiten der Rohreaktionsmassen erheblich verbessert werden kann, und daß es nicht erforderlich ist, die Konzentration in Anwesenheit von Terrana, das bisher stets angewandt wurde, durchzuführen. Die Ausbeute an Polymeren steigt dann um mehr als 10 Gew.% an. Es wird festgestellt werden, ob Kalk anstelle der Ätzlösung beim Neutralisieren der Reaktionsmasse als

(als) Ersatz verwendet werden kann.

Die Polymere, die nur eine Viskosität (800 - 2000 sek Saybolt Union / 210° F +)) und eine verhältnismäßig hohe Viskositätspolhöhe (80 und höher) aufweisen, können wahrscheinlich zur Erhöhung der Viskosität und der Viskositätspolhöhe verwandt werden.

Die Mischungen wurden hergestellt aus 9 Gew.% Propenpolymer und 91 Gew.% schwerem Rektiflow (92 % Konzentrat), wobei festgestellt wurde, daß bei der Viskositätserhöhung 9 Gew.% Propenpolymer gleichwertig 20 Gew.% synthetischem B.St aus B.P. Spaltdestillat oder 30 Gew.% Elk B.S. waren.

Ringverklebversuche, die in Delft mit einem Benzinmotor Deutz VII

angestellt wurden, zeigten, daß die
Zumischung von 9 % Propanpolymer unge-
fähr gleichkam einer Mischung, die
20 % Bell Bright Stock enthielt. Es
ist jedoch unsere Absicht, Ringverklebungs-
versuche mit einer Mischung vorzunehmen,
die mehr Propenpolymer enthält, so daß
ein besserer Vergleich mit Zumischungen,
die nur Bright Stock enthalten, möglich
ist.

POLYMERISATION VON PROPEN MIT AlCl_3 ALS KATALYSATOR

EINFÜHRUNG

Vorversuche, die im Bericht 7017: Die Polymerisation gasförmiger Olefine zur Herstellung synthetischer Schmieröle, beschrieben wurden, haben ergeben, daß ein hoch-viskoses Polymer mit sehr zufriedenstellenden Eigenschaften (Viskositätsverhalten Saybolt 210 = etwa 860 sek; Viskositätspolhöhe 78; Conradson-Verkokungswert 0,02) durch die Polymerisation eines Gases erzielt werden kann, das Propen enthält, wenn die Polymerisation mit AlCl_3 als Katalysator und bei niedrigen Temperaturen (0°C) vorgenommen wird. Wird die Polymerisationstemperatur erhöht, dann fällt die Ausbeute, und die Eigenschaften der Polymere sind weniger zufriedenstellend (die Viskosität und die Viskositätspolhöhe werden erheblich niedriger).

Alle vorerwähnten Versuche wurden ausgeführt mit

propenhaltigem Gas (die PP-Fraktion der Gaserzeugnisse aus Pernis, die aus einer Mischung Propen + Propan + Spuren von Butan besteht), das unter Druck in oder durch eine Aufschwemmung von AlCl_3 in aromatenfreiem Petroleum eingeführt wurde. Unter den gewählten Bedingungen bestand das Reaktionsmedium für die Polymerisation bei niedriger Temperatur (0 bzw. 20°C) jedoch nicht allein aus aromatenfreiem Petroleum, sondern teilweise aus Propan, das unter dem Einfluß des vorhandenen Druckes gelöst war, was klar aus der im Nachfolgenden gegebenen Beschreibung des Verfahrens hervorgeht (siehe auch Darstellung des Gerätes in Zeichnung 1, Anhang I).

Das entleerte Gefäß enthält die Aufschwemmung von AlCl_3 in aromatenfreiem Petroleum. Dies wird auf die gewünschte Temperatur herabgekühlt, dann beginnt die Polymerisation durch Einführung der gasförmigen Propen/Propan-Mischung in das Gefäß, und zwar in bestimmten Mengen, bis der erforderliche Druck im Polymerisationsgefäß erreicht ist. Das eingeführte Propen wird polymerisiert,

das Propan in der Mischung aus Petroleum und den Polymeren gelöst. In diesem Augenblick, gleichzeitig mit der "Einführung" der Propen/Propan-Mischung, wird eine entsprechende Menge gasförmigen Propans "abgelassen", während das eingeführte Propan im Gefäß polymerisiert wird.

Der Druck im Polymerisationsgefäß wird konstant gehalten dadurch, daß die Zuführung des Beschickungsgutes und die Ablaufgeschwindigkeiten geregelt werden. Am Ende der Versuche wird das im Reaktionsgemisch gelöste Propan gasförmig expandiert. Es ist klar, daß während der Polymerisation die Reaktionsmischung aus einer Mischung von Petroleum, Propan und Polymeren besteht, wobei die Polymerkonzentration höher wird mit dem Fortschreiten der Polymerisation.

Neben den möglichen Veränderungen der Polymerisationstemperatur kann der Aufbau des Reaktionsmediums während der Polymerisation geändert werden (d.h. durch Veränderung des Druckes, Fortsetzung des Versuches für kürzere oder längere Zeit und durch Hinzufügung verschie-

dener Streckungsmittel usw.). Wird der Einfluß des Aufbaues des Reaktionsmediums auf das Polymerisationsverfahren untersucht, dann ist ein Unterschied zu machen zwischen folgenden Bestandteilen, die zusammen das Reaktionsmedium ergeben:

- 1) Nicht-Polymere (Art und Menge);
- 2) Polymere.

Die jetzt durchgeführten Untersuchungen werden daher unter Bezugnahme auf die folgenden Punkte besprochen:

- a) Polymerisationstemperatur;
- b) Aufbau des Reaktionsmediums während der

Polymerisation:

- 1) Nicht-Polymere;
- 2) Polymere;

- c) Eigenschaften und Anwendung des erzielten

Propenpolymers werden dann getrennt besprochen.

a. Die Polymerisationstemperatur

Der Einfluß der Temperatur auf das Polymerisationsverfahren wurde bereits festgestellt (siehe S. Bericht S 7017). Es ist jedoch dabei zu beachten, daß die Versuche bei 0, 20, 55 und 99° C nicht unter Verhältnissen angestellt wurden, die sich miteinander vergleichen lassen.

Bei niedrigen Temperaturen (0° C) war eine erhebliche Propanmenge im Reaktionsmedium gelöst, was bei höheren Temperaturen nicht der Fall war. Außerdem wurden die Versuche bei 90° C in einer Aufschwemmung aromatenfreien Benzins vorgenommen.

In Aufstellung I wurden miteinander vollkommen vergleichbare Versuche (bei 20, 55 und 90° C) jetzt miteinander verglichen, wobei sich herausstellte, daß der Verbrauch an AlCl_3 mit zunehmender Temperatur anstieg, (bei 90° C über 25 Gew.% an absorbiertem Propen), während die Viskositätspolhöhe des Polymers bei hohen Temperaturen niedriger wird (bei 90° C nur 28,5). Die Ausbeute an Kon-

zentrat fällt im übrigen erheblich auf Grund der Bildung großer Mengen niedrig molekularer Kopfschichten (mehr als 50 % Kopfschichten bei 90°C). Es hat sich herausgestellt (siehe auch unter d und S.Bericht 7255: Zerstörende Hydrierung einiger Stoffe auf paraffinischer Basis), daß die Ringbildungsreaktion erheblich zunimmt mit dem Ansteigen der Polymerisationstemperatur. Daher erwies es sich als unmöglich, zu besseren Ergebnissen bei hohen Temperaturen zu gelangen (siehe Versuche P 361 und P 363 in Aufstellung I) durch Arbeiten mit einem Polymerisationsmedium, das aus Paraffinkohlenwasserstoffen und gebildeten Polymeren besteht, d.h. einem Medium, das dem gleich ist, das sich für die Polymerisation bei niedrigen Temperaturen als am günstigsten herausstellte. (Siehe auch unter b). Außerdem stellte sich heraus, daß die bei 90°C gebildete Schlammasse nur 40 % ihrer ursprünglichen Aktivität bei einem Versuch bei 0°C aufwies.

Um hohe Ausbeuten an Polymeren mit angemessen

niedrigem AlCl_3 -Verbrauch zu erzielen, ist es daher unter allen Umständen erforderlich, niedrige Polymerisationstemperaturen zu wählen.

b. Zusammensetzung des Reaktionsmediums während der Polymerisation

Wie bereits an früherer Stelle festgestellt wurde, ist ein Unterschied zwischen den nachstehenden Bestandteilen, die das Reaktionsmedium bilden, zu machen, und zwar:

1. Nicht-Polymere (Art und Menge);
2. Polymere.

Während der satzweisen Polymerisation, ohne Rücksicht darauf, ob sie rein satzweise (d.h. ohne Einführung von Ausgangsstoffen) oder mit "Einführung" von Ausgangsstoffen (und gleichzeitigem Ablassen von Propan) durchgeführt wird, verändert sich der chemische Aufbau des Reaktionsmediums ständig im Laufe der Polymerisation. Aus diesem Grunde ist allein der qualitative Einfluß des chemischen Aufbaues des Reaktionsmediums bestimmbar.

Bei kontinuierlicher Polymerisation hat andererseits das Medium einen durchgehend gleichbleibenden

Aufbau, so daß der Einfluß des Aufbaues des Reaktions-
mediums quantitativ bestimmt werden kann.

1) Einfluß der im Reaktionsmedium vorhandenen Nicht-

Polymere

Um diesen Einfluß festzulegen, wurden die Ver-
suche zuerst rein satzweise durchgeführt, d.h. daher
ohne Einführung von Ausgangsstoffen. Zu diesem Zweck
wurde das Polymerisationsgefäß mit einer flüssigen
Mischung aus Propen + Propan angefüllt und das AlCl_3
vermittelt eines Schleusensystems eingebracht.

Es handelte sich hierbei um folgende Versuche:

(siehe auch Aufstellung 2):

P 315,	Mischung	aus	32,5	Vol. %	Propen	und	67,5	Vol. %	Propan
P 324,	"	"	18,5	"	Propen	"	81,5	"	Propan
P 333,	"	"	12,0	"	Propen	"	88,0	"	Propan

In einer anderen Versuchsreihe, die auch rein
satzweise vorgenommen wurde, wurde ein Teil des Propans
durch Petroleum oder Benzin ersetzt, wobei die Konzentration

des Propens im Medium dieselbe war. Folgende Versuche kamen in Frage (siehe auch Aufstellung 2):

P 324,	18,5	Vol. %	Propen +	81,5	Vol. %	Propan	
P 325,	17,0	"	Propen +	44,0	"	Propan + 39 Vol. % aromatenfr. Petroleum	
P 327,	16,5	"	Propen +	47,5	"	Propan + 36 Vol. % aromatenfr. Benzin	

Die erste Versuchsreihe zeigt, daß die Ausbeute an Polymeren höher ist, die Viskosität und Viskositäts-
polhöhe in demselben Verhältnis größer werden, wie die Konzentration des Propens im Reaktionsmediums bei Beginn der Polymerisation niedriger ist.

Die zweite Versuchsreihe zeigt, daß selbst eine teilweise Ersetzung des Propans durch aromatenfreies Benzin eine niedrige Ausbeute an Polymeren mit niedriger Viskosität und niedrigem Viskositäts/Temperatur-Verhalten ergab. Die Substitution von aromatenfreiem Petroleum für Propan beweist auch, daß dies einen ungünstigen Einfluß auf die Eigenschaften des Polymers hat, wenn auch in geringerem Umfange.

In diesem Bericht nicht erwähnte Versuche haben jedoch bewiesen, daß ein Teil des aromatenfreien Benzins an der Polymerisation teilnahm, auf Grund welcher Tatsache die Ausbeute und Eigenschaften des Polymers ungünstig beeinflusst werden. Das ist wahrscheinlich, wenn auch in geringerem Maße, ebenso bei aromatenfreiem Petroleum der Fall.

Der günstige Einfluß des Propans auf die Polymerisation ist infolgedessen zurückzuführen auf die Bildung eines vollkommen indifferenten Polymerisationsmediums.

Einige Versuche (siehe Aufstellung III) wurden unternommen, bei denen das Propen enthaltende Gas durch eine Aufschwemmung von AlCl_3 in aromatenfreiem Petroleum hindurchgeführt wurde. Zwei dieser Versuche (siehe P XXVIII und P XXIX) wurden bei atmosphärischem Druck vorgenommen, d.h. das Polymerisationsmedium enthielt praktisch kein Propan (da sich kaum ein Propan im Medium bei diesem Druck löst). Berücksichtigt man, daß alles in das Gas

eingeführte Propen auf einmal für die Bildung des Polymers herangezogen wird, dann wird klar, daß die Propenkonzentration während des gesamten Polymerisationsablaufes außerordentlich niedrig gewesen sein muß und unter allen Umständen von der Petroleummenge, aus der das Medium bestand, unabhängig war.

Es scheint, daß die Ergebnisse aus diesen beiden Versuchen, die mit den gleichen Propenmengen und 1,5 l Petroleum durchgeführt wurden, praktisch vollkommen gleich sind. Hieraus folgt, daß der verschiedene Lösungsgrad keinen Einfluß hat, wenigstens nicht innerhalb dieses Bereiches. Außerdem scheint es, als wenn auf Grund des Fehlens von Propan im Reaktionsmedium die Polymere eine verhältnismäßig niedrige Viskosität und Viskositätspolhöhe aufweisen.

Die beiden anderen Versuche (P 245 III + IV und P 245 VI + VII, siehe Aufstellung III) wurden ebenfalls vorgenommen unter Einführung des Ausgangsstoffes

in eine Aufschwemmung von AlCl_3 in aromatenfreiem Petroleum, aber unter einem Druck von 4 Atm. abs., mit anderen Worten, das Medium enthielt eine erhebliche Propanmenge während der Polymerisation, die unter diesen Verhältnissen gelöst wurde; (die Propanmenge kann auf etwa 60 Vol.% geschätzt werden zum mindesten in der Mischung Propan + Polymere + Petroleum). Trotz der Tatsache, daß bei diesen Versuchen zwei verschiedene Ausgangsstoffe (Propen/Propan Mischungen, die 35 Vol.% und 20 Vol.% Propen enthielten) zur Anwendung gelangten, die für den weiteren Versuchsablauf vollkommen vergleichbar sind, waren die Eigenschaften der anfallenden zwei Polymere praktisch identisch. Das ist vollkommen klar, wenn man sich daran erinnert, daß in den vorhergehenden Versuchen die Propenkonzentration während der Polymerisation stets sehr niedrig im Reaktionsmedium (auf Grund der ständigen Entfernung des Propens für die Bildung der Polymere) und stets unabhängig von dem chemischen Aufbau und der

eingeführten Ausgangsstoffe war. Der günstige Einfluß, der in der Anwesenheit des Propans im Reaktionsmedium auf die Eigenschaften des Polymers liegt, wird darüberhinaus wieder offensichtlich (vergleiche diese Versuche mit den vorhergehenden).

Unsere Schlußfolgerung daraus ist wie folgt:

Um hohe Polymerausbeuten mit hoher Viskosität und hoher Viskositätspolhöhe zu erreichen, ist es erforderlich, daß:

a) Die Propenkonzentration im Reaktionsmedium so niedrig wie möglich während der Polymerisation gehalten wird

(entweder durch starke Verdünnung des Propens oder durch Ausführung der Polymerisation während der Einführung des Gases, das das Propan enthält).

b) Die Propenkonzentration im Reaktionsmedium während der Polymerisation so hoch wie möglich gehalten wird

(durch Anwendung eines Druckes, bei dem das Propan, das im Ausgangsstoff vorhanden ist, sich im Reaktionsmedium löst).

2. Einfluß des im Reaktionsmediums vorhandenen Polymers

Um diesen Einfluß festzulegen, begannen wir mit der Vornahme zweier Versuche (P 331 und P 329 I, siehe Aufstellung II und IV).

Versuch P 331

Dieser Versuch wurde vorgenommen im Vergleich zu Versuch P 324, in dem eine Mischung aus 81,5 Vol.% Propan und 18,5 Vol.% Propen rein satzweise polymerisiert wurde. P 331 wurde mit einer Mischung aus 18,0 Vol.% Propen, 51,0 Vol.% Propan und 31,0 Vol.% Rohoelpolymeren (aus einem anderen Polymerisationsversuch) ausgeführt.

Als Ergebnis dieses Versuches zeigte sich ein viskoses Polymer (1113 sek Saybolt / 210° F ⁺) mit einer sehr guten Viskositätspolhöhe (81,5).

Versuch P 329 I (siehe auch Abb. I in Anhang I)

Der Versuch wurde wie folgt durchgeführt:

⁺) $98,89^{\circ}$ C

2,8 kg Propangas (die 0,6 kg Propen enthielten) wurden in das 6-l-Polymerisationsgefäß eingeführt und mit 90 g AlCl_3 polymerisiert, das in Abständen mit aromatenfreiem Petroleum eingeführt wurde, und zwar erfolgte die Polymerisation bei -10°C . Nachdem alles vorhandene Propen polymerisiert war, wurde das Propangas mit etwa 600 g/Std in den Boden des Gefäßes eingeführt, während die entsprechende Propanmenge (etwa 250 l/Std) zur gleichen Zeit expandiert wurde. Dies wurde 16 Stunden lang fortgesetzt, bis das 6-l-Gefäß vollkommen mit einer Mischung aus Polymeren + Propan angefüllt war. Während der Einführung des Gases war es nicht notwendig, AlCl_3 zur vollkommenen Polymerisation des Propens heranzuziehen. Die gesamt polymerisierte Propenmenge war etwa 2,2 kg (0,6 kg davon rein satzweise). Nach Aufarbeiten der sich ergebenden Reaktionsmasse fiel ein sehr viskoses Polymer (Saybolt Universal / $210^\circ \text{F} = 1600 \text{ sek}$) an, und zwar in einer Ausbeute, die etwa 76,5 Gew.%, bezogen auf Propen

(absorbiert), entsprach, und bei einer Viskositätshöhe von nicht weniger als 87.

Ein Vergleich mit dem satzweisen Versuch

P 324 (in dem ein 1170-sek-Polymer mit einem Viskositäts-/Temperatur-Verhalten von 78 anfiel) und Versuch P 331 und P 329 I zeigte eindeutig, daß die Polymerisationsreaktion durch die Anwesenheit von Polymeren im Reaktionsmedium außerordentlich erleichtert wird.

Zusätzlich läßt sich erkennen, daß, trotzdem die Einführung von Propangas im Versuch P 329 I 16 Stunden lang fortgesetzt wurde, es nicht erforderlich war, mehr AlCl_3 hinzuzufügen, um vollkommene Polymerisation des vorhandenen Propens zu ermöglichen.

Der AlCl_3 -Verbrauch ist jetzt zu betrachten:

Über diesen Punkt wurde vorher nicht gesprochen, weil wir bereits bei der satzweisen Polymerisation festgestellt hatten, daß eine verhältnismäßig hohe AlCl_3 -Menge (gelegentlich mehr als 10 Gew.%, berechnet auf Propen) hinzu-

gefügt werden mußte, bevor überhaupt eine Reaktion stattfand.

Hatte die Polymerisation aber einmal auf diese Art und Weise begonnen, dann schritt sie bis zum Ende in zunehmendem Maße fort. Offensichtlich ist eine erhebliche AlCl_3 -menge erforderlich, und es dauert auch eine gewisse Zeit, bis die Reaktion einsetzt.

Mit unseren heutigen Kenntnissen der Polymerisation läßt sich mit Gewißheit sagen, daß für eine gute Polymerisation unbedingt notwendig ist, daß die erforderlichen AlCl_3 -Komplexe zuerst gebildet werden müssen und darüberhinaus schnell in dem Reaktionsmedium aufgeschwemmt werden müssen. Aus Versuch P 331 und P 329 I erhellt, daß ein Medium, das aus Propan + Polymeren besteht, für diese Zwecke ganz besonders gut geeignet ist.

Die obigen Tatsachen veranlaßten uns, einige Polymerisationsversuche in größerem Umfange durchzuführen, um etwas mehr über den tatsächlichen AlCl_3 -Verbrauch zu erfahren. Einer dieser Versuche (P 330 II) bestand in

einer satzweisen Polymerisation (mit Einführung von Propangas für längere Zeit), wohingegen Versuch P 330 IV praktisch kontinuierlich war.

P 330 II (siehe Aufstellung IV und Abb. II, Anhang II).

In dem 30-l-Polymerisationsgefäß wurden 10,25 kg Propangas, das ungefähr 2,00 kg Propen enthielt, bei -5 bis $+0^{\circ}$ C polymerisiert und 150 g AlCl_3 sorgfältig zugesetzt. Nachdem alles Propen polymerisiert war, wurde das flüssige Propangas am Boden mit etwa 2 kg/Std zugesetzt, während zur gleichen Zeit eine entsprechende Propanmenge (etwa 800 l/Std) als Gas expandiert wurde. Dies wurde während 38 Stunden fortgesetzt, bis das Polymerisationsgefäß vollkommen mit Propan + Polymeren angefüllt war. Neben der 10-kg-Anfangsmenge wurden etwa 75,5 kg Propangas eingeführt (dieses enthielt etwa 15,1 kg Propen), wohingegen nur 2 x 25 g AlCl_3 zugesetzt werden mußten, um die Polymerisation vollständig durchzuführen. 16,45 kg

von den 17,1 kg eingeführten Propens wurden absorbiert;
mit anderen Worten: der AlCl_3 -Verbrauch bei diesen satz-
weisen Versuchen belief sich auf nur 1,2 Gew.%. Nach der
Expansion des gelösten Propens enthielt das Reaktions-
erzeugnis nur noch eine sehr geringe Schlammmenge.

Nach einer Ätzlösungbehandlung der Oberschicht
und Konzentration in der üblichen Weise mit Dampf + 4 %
Terraan bei 250°C wurde ein Polymer erzielt mit einer
Ausbeute von 78 Gew.%, bezogen auf absorbiertes Propen,
bei einer Viskosität von 942 sek Saybolt / $210^\circ \text{F}^+)$,
trotz der verhältnismäßig niedrigen Konzentrations-
temperatur.

Versuch P 330 IV (siehe Aufstellung IV und Abb. II, Anhang II)

Der Versuch begann in derselben Art und Weise
wie bei der Beschreibung des Versuches 330 II durch die
Polymerisation von etwa 10 kg Propangas mit 165 g AlCl_3

+) $98,89^\circ \text{C}$

und wurde fortgesetzt durch Einführung von 51,2 kg Propangas und "Ablassen" der entsprechenden Propanmenge.

Gewisse Umstände machten es notwendig, daß etwas mehr

AlCl_3 -Zusatz als im Versuch P 330 II (bei dem 150 g

genüigten) zur Durchführung der Polymerisation notwendig

war (1,55 %, bezogen auf absorbiertes Propen). In diesem

Augenblick war das Gefäß bis zum Ablassrohr mit Flüssigkeit

gefüllt. Die Polymerisation wurde dann fortgesetzt durch

Einführung von Propangas mit etwa 1,5 kg/Std und gleich-

zeitiger Ableitung der flüssigen Reaktionsmischung in

ein zweites Gefäß. Dies Gefäß diente als Evaporator (unter

dem gleichen Druck wie im Polymerisationsgefäß). Es wurde

mit Dampf auf etwa 40°C erwärmt; das in der Reaktions-

mischung gelöste Propan verdampfte daher und konnte in

die Gasphase expandiert werden (mit etwa 600 l/Std).

Die von Propan befreiten Polymere wurden nach Verdünnung

mit aromatenfreiem Petroleum ständig abgezweigt. Auf diese

Weise wurden 348 g (siehe Anmerkung S. 31) Propangas

eingeführt, die ungefähr 77,3 kg Propen enthielten.

Von Zeit zu Zeit wurde AlCl_3 unter Druck in Mengen von 25 g eingeführt, und zwar vermitteltst eines Schleusensystems. Dies war notwendig, um die Polymerisation des Propens vollkommen durchführen zu können (insgesamt wurden 850 g AlCl_3 zugesetzt). Da die Gesamtpropenmenge, die absorbiert wurde, sich auf 75,9 kg belief, betrug der AlCl_3 -Verbrauch etwa 1,1 Gew.%.

Es ist dabei zu beachten, daß der Inhalt des Polymerisationsgefäßes, d.h. also auch aktive, im Medium schwebende Katalysatoren, ständig abgelassen wurde, so daß der AlCl_3 -Verbrauch von 1,1 Gew.% sich tatsächlich als um einen erheblichen Teil höher herausstellte, als der wirkliche Verbrauch, wenn die Polymerisation vollkommen kontinuierlich durchgeführt wird.

Es ließ sich eine Schlamm Bildung beobachten; wenn das Reaktionserzeugnis aus dem Evaporator aufgearbeitet wurde, stellte sich heraus, daß nahezu das gesamte für -----
wahrscheinlich Schreibfehler: 348 kg

die Polymerisation zugesetzte AlCl_3 sich in der obersten Schicht in einer Komplexform als anwesend herausstellte. Da diese Evaporatortemperatur (40°C) die Komplexe nicht zersetzte, war das Expansionsgas aus dem Evaporator vollkommen frei von Chlorwasserstoffsäure (HCl).

Nach einer Behandlung mit 20 % NaOH -Lösung und Konzentration mit 4 % Terrana und Dampf bei 250°C bzw. 280°C wurden 73,5 Gew.% Polymer erzielt mit 1016 sek Saybolt-Viskosität und einer Viskositätspolhöhe von 77,5.

Es stellte sich im übrigen heraus, daß es nicht erforderlich war, die mit Ätzmitteln behandelte Oberschicht in Anwesenheit von 4 % Terrana zu konzentrieren, um hellfarbige und praktisch chlorfreie Polymere zu erreichen. (Dies hatte sich bei den Polymerisaten aus Balik Papan als notwendig erwiesen.) Ein hellfarbiges Polymer, das praktisch chlorfrei war (Chlorgehalt 0,003 %) läßt sich auch durch die Konzentrierung mit Dampf allein herstellen.

Dieser Umstand vereinfachte die Aufarbeitung des Propenpolymerisats erheblich. Darüberhinaus wird die Ausbeute an Fertigpolymeren hierdurch um mehr als 10 Gew. % gehoben (bezogen auf absorbiertes Propen).

Wir werden feststellen, ob die NaOH-Lösung, die zur Neutralisation der Polymerisationserzeugnisse erforderlich ist, durch Kalk ersetzt werden kann.

Diese beiden Versuche, P 330 II und IV, zeigen klar, daß die Ausführung der Polymerisation auf kontinuierliche Art den AlCl_3 -Verbrauch auf einen niedrigen Hundertsatz herabsetzt (d.h. auf 1,1 Gew. %, soweit als der kontinuierliche Teil des Versuches in diesem verhältnismäßig primitiven Gerät in Frage kommt). Offensichtlich werden AlCl_3 -Komplexe gebildet, die für längere Zeit sehr starke Aktivität besitzen und in den bereits gebildeten Polymeren gut in der Schwebel gehalten werden.

c. Eigenschaften und Anwendung der Polymere

Die bei ungefähr $\pm 0^{\circ}$ C hergestellten Polymere bestehen fast vollkommen aus kettenförmigen Paraffinen, mit anderen Worten: bei der Polymerisation mit niedriger Temperatur wird kaum eine Ringbildung auftreten. Dies wird klar durch die nachstehend gegebene Analyse:

Polymerisat	P 245 I	Hydriert mit Ni
E 50	584	-
Saybolt Un./100° F (37,78°C)	68.400	-
" " /210° F (98,89°C)	858	-
Viskositätspolhöhe	78	-
Conradson-Verkokungswert	0,002	-
d 20/4	0.8598	0.8586
n _D 20	1.4771	1.4756
r _D 20	0.3287	0.3283
Anilinpunkt, °C	156,4	158,6
Molekulargewicht	1404	1483

Darüberhinaus hat es sich herausgestellt, daß während der destruktiven Hydrierung eines Totalpolymerisates >300° C sich ein Luftfahrttreibstoff gebildet hat, der nur 2 % an Aromaten und 1 Gew.% an Naphthenen enthält, also

fast rein paraffinisch ist (siehe auch Sonderbericht S. 7255).

Die Filmbildungseigenschaften des Polymerisats, das bei $\pm 0^{\circ}$ C hergestellt wurde, wurde im Heitmann-Gerät bestimmt (Verfahren E 55). Die ersten Kolbenklemmer wurden bei 450° C beobachtet, voller Film war bei 330° C vorhanden. Die Flüchtigkeit des Polymers (Molekulargewicht 1625) ist daher nur sehr gering.

Eine Untersuchung wurde vorgenommen über die Stabilität des Propenpolymers, wenn es auf sehr hohe Temperaturen erhitzt wird (siehe auch Aufstellung VII).

Zu diesem Zweck wurde das Propenpolymer 29 Stunden lang auf 350° C erwärmt. Nach dieser Behandlung stellte sich heraus, daß 39 Gew.% mit Dampf bei 280° C flüchtig waren. Der Rückstand (61 Gew.%) hatte jedoch auffällig gute Eigenschaften (Conradson-Verkokungswert 0,06;); infolge der Verkrackung war er weniger hoch molekular (Saybolt Universal / 210° F ($98,89^{\circ}$ C) = 500), aber besaß

noch eine volle Filmbildungstemperatur von 300°C .

Dieselbe thermische Behandlung wurde auf die erheblich geringer viskosen natürlichen Öle, wie Penna B.S. und B 6 Schmieröl (Gloriol LL) angewandt. Es setzten ebenfalls Verkrackungen ein, jedoch in geringerem Umfange (siehe Aufstellung VII). In diesem Falle waren die Eigenschaften des Rückstandes wesentlich verschlechtert (der Conradson-Verkokungswert vor der Behandlung betrug 1,16 bzw. 3,5; nach der Behandlung 1,50 bzw. $>3,8$).

Ein leichtes Verkracken des Propenpolymers im Motor wird daher an sich noch nicht zur Koksbildung führen, sondern nur ein geringes Herabsetzen der Viskosität zur Folge haben.

Die Polymere haben daher eine hohe Viskosität ($800 - 2000 \text{ sek Saybolt Un.} / 210^{\circ}\text{F}^{+}$) und ein verhältnismäßig hohes Viskositäts/Temperatur-Verhalten (80 und

+) $98,89^{\circ}\text{C}$

höher). Aus diesem Grunde wird es möglich sein, diese Polymere zur Erhöhung der Viskosität und des Viskositäts/Temperatur-Verhaltens zu verwenden.

Eine Mischung aus 90 Teilen BA-8-Oel mit einer Viskosität von 110 sek Saybolt Un. / $130^{\circ} \text{ F}^{+}$) und 10 Teilen Propenpolymer, das bei -10° C hergestellt wurde, hat eine Viskosität von 167 sek Saybolt Un. / $130^{\circ} \text{ F}^{+}$); die Viskositätspolhöhe steigt von 33 auf 57 an (siehe Aufstellung V und Brief aus Amsterdam Nr. 9681 vom 22.7.38).

Wenn auch die Auswirkung zur Erhöhung der Viskosität und des Viskositäts/Temperatur-Verhaltens nicht annähernd so groß wie z.B. die des Paratons (Isobutylenepolymer) ist, so sind doch im Gegensatz zu der offensichtlich hohen Wirkung des sehr hoch molekularen Paratons (dessen Viskosität erheblich fällt, wenn es heftig gerührt wird) die Eigenschaften des Propenpolymers vollkommen rein.

Verschiedene Mischungen sind auch aus der 92%igen Konzentration aus schwerem Rektiflow und Propen

Bright Stock zusammengestellt worden. Es stellte sich heraus, daß 9 % Propenpolymer im Hinblick auf die Viskositätserhöhungswirkung denselben Wert haben wie 20 % synthetischer Bright Stock aus B.P.-Spaltdestillat und 30 % Elk-Bright-Stock (siehe Sonderbericht S 7017). Die anderen Eigenschaften stellten sich für die Propenpolymermischung als besser heraus gleich wie der Conradson- und Ramsbottom-Verkokungswert im BAM-Versuch zunehmen. Aus diesem Grunde wurden zwei Reihen von Motorenversuchen im Benzinmotor Deutz VII mit Mischungen von Propenpolymer und 92%igem Konzentrat aus schwerem Rektiflow unternommen.

Die erste Versuchsreihe zeigte (siehe auch Delft Memorandum 1938/13), daß eine Mischung aus 87 Gew.% schwerem Rektiflow-Konzentrat + 8 oder 9 Gew.%⁺) Propenpolymer + 4 Gew.% Halbvoltol gleichwertig war einer Mischung von 76 Gew.% schwerem Rektiflow-Konzentrat + 20 Gew.% synthetischem Bright Stock + 4 Gew.% Halbvoltol. Da der Deutzmotor

⁺) 98 Gew.% sind anscheinend ein Irrtum: 8 bis 9 Gew.%.
Siehe auch Absatz oben!

Oelen gegenüber empfindlich ist, die Voltol enthalten, so daß mögliche Unterschiede im Verhalten zwischen den verschiedenen Bright Stocks dadurch nicht in den Vordergrund getreten sind, wurde eine zweite Versuchsreihe unternommen; hierbei wurde ein Vergleich angestellt zwischen:

- A) 9 % Propenpolymer + 91 % schwerem Rekt.-Konz. (92%)
- B) 35 % Bell B.St. + 65 % schwerem Rekt.-Konz. (100%)
- C) 20 % " + 80 % schwerem Rekt.-Konz. (73%)
- D) S 387

(siehe auch Aufstellung VI und Delft Memorandum 1938/95)

Die Oele A und B waren praktisch gleichwertig in Bezug auf das Ringverkleben; aber die Koksbildung an den Kolbenringnuten und auf dem Kolben ist etwas stärker bei der A-Mischung als bei den B- und C-Mischungen.

Dabei ist zu beachten, daß ein verlässlicher Vergleich auf Grund dieser beiden Versuche schwierig ist, da die Mischungen A und C weniger Bright Stock enthalten

(daher mehr Rektiflow, das im übrigen stärker konzentriert
ist) als Mischung B. Um einen vollkommenen Vergleich
zwischen natürlichem Bright Stock und Propenpolymer
durchzuführen, werden wir deshalb Ringverklebungsversuche
mit einer Mischung, die aus Rektiflow + etwa 20 Gew.%
Propenpolymer besteht, vornehmen.

LABORATORIUM

N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ

(Unterschriften)

Amsterdam, 14. September 1938

AUFSTELLUNG I

Polymerisation von Propen bei verschiedenen Temperaturen

Polym.-Versuch	P 275	P 274	P 346	P 361
Polymerisationstemp.				
Druck, kg/cm ²				
AlCl ₃ , g				
% AlCl ₃ /C ₃ H ₆ (Absorb.)				
Beschickung Gas, kg				
Beschickung Propen, kg				
Liter "Ablasgas"/Std				
Schwebemittel				
Absorbiert, kg				
% Oberschicht /abs.				
% Konz. /Oberschicht				
% Konz. /absorbiert				
<u>Eigenschaften:</u>				
E 50				
Sayb. Visk. 100° F				
Sayb. Visk. 210° F				
Viskositätspolhöhe				
Flammpunkt PM cl.				
Conradsonwert				
% Asche				
Farbe				
d 15/4				

AUFSTELLUNG II

Einfluß der Verduennung auf die satzweise Polymerisation von Propen

Polym.-Versuch	P 315	P 324	P 333	P 325	P 327	P 331
Polym.-Temperatur °C						
Druck, kg/cm ²						
AlCl ₃ , g						
Propen, l						
Propan, l						
Petroleum, l						
Benzin, l						
Obere Schicht, l						
Vol.% Propen						
" Propan						
" Petroleum						
" Benzin						
" Oberschicht ⁺)						
<u>Ausbeute:</u>						
% Schlamm/absorbiert						
% Koprtschichten/ "						
% B.S./ "						
<u>Eigenschaften des B.S.:</u>						
E 50						
Sayb. Visk. 100° F						
" 210° F						
Viskositätspolhöhe						
Flammpunkt PM cl.						
Union Farbwert						
Conradson-Verkokungswert						
% Asche						
d 15/4						

⁺) Diese Oberschicht wurde aus dem Polymerisationsversuch P 329 gewonnen (siehe unter c). Nach Neutralisation und Konzentration wies sie folgende Eigenschaften auf:

E 50	1510
Sayb. visk. 100° F	183.000
" 210° F	1600
V.I.	87

AUFSTELLUNG III

Einfluß der Verdünnung bei der Polymerisation von Propen durch Einführung von Propangas

Polymerisationsversuch	P XXIX	P XXVIII	P 245 III+IV	P 245 VI+VII
Polym.-Temperatur °C				
Druck, kg/cm ²				
Petroleum, g				
AlCl ₃ , g				
<u>Zusammenstellung des Propangases:</u>				
% Propen				
eingef. Propen, g				
<u>Ausbeute:</u>				
% Schlamm / absorbiert				
% Kopfschichten / "				
% B.S. / "				
<u>Eigenschaften vom B.S.:</u>				
E 50				
Sayb. Visk. 100° F				
" 210° F				
Viskositätspolhöhe				
Flammpunkt PM cl.				
Union Farbwert				
Conradson-Verkokungswert				
% Asche				
d 15/4				

AUFSTELLUNG IV

Einfluß der Polymere, die bei der Polymerisation
von Propen im Reaktionsmedium vorhanden sind

Polymerisations-Versuch	P 329 I	P 330 II	P 330 IV
Polymerisations-Temperatur °C	-10 - -5	0 - -5	0 - -5

Polymerisationsbeginn

Propangas, kg

darin enth. Propen, kg

zugesetztes AlCl_3 , gFortsetzung der Polymerisa-
tion durch: ...

Propangas, kg

darin enth. Propen, kg

zugesetztes AlCl_3 , g

Beschickung Propangas, kg/Std

" Propen "

Abgelassenes Gas, l/Std

Anfallende Polymere, kg/Std

GesamtabSORption, kg

 AlCl_3 -Verbrauch, %Ausbeute:

% Schlamm/ absorbiert

% Oberschicht/ "

% Oberschicht, behandelt mit
Ätzlösung/ Absorbiert

% Kopfschichten/ "

% Konzentrat / "

Eigenschaften des Konzentrats:

E 50

Sayb. Visk. 100° F

" 210° F

Viskositätspolnhöhe

Flammpunkt PM cl. °C

Union Farbwert

Conradson-Verkokungswert

% Asche

d. 15/4

Chlorgehalt, Gew. %

AUFSTELLUNG V

Propenpolymer

P 245 IX | P 329 II

Eigenschaften:

E 50

Sayb. Visk. 100° F

" 210° F

Viskositätspolhöhe

Flammpunkt

Conradson-Verkokungswert

Farbe

d 15/4

Molekulargewicht

Volle Filmtemperatur,

Heitmann-Verfahren (E 55)

Mischung:Eigenschaften:

E 50 (berech. aus c.s.)

Sayb. Visk. Un/130° F (nach

Viskositätspolhöhe c.s.)

Visk. in c.s./100 F

" " /500 F

" " /130° F

" " /210° F

AUFSTELLUNG VI

Motorenversuche, die in Delft im Deutz-VII-Motor
mit Mischungen aus schwerem Rektiflow und Bright Stock
unternommen wurden

Propenpolymer

Eigenschaften:

E 50

Sayb.U/ 100° F

" / 210° F

Viskositätspolhöhe

Flammpunkt PM cl.

Conradson-Verkokungsw.

Union Farbwert

d 15/4

Mischung: ...

Eigenschaften:

E 50 (aus c.s.)

Sayb.U/210° F) (aus
c.s.)

Viskositätspolhöhe

Conradsonwert

Union Farbwert

d 15/4

Ergebnisse der Ringverklebungsversuche im Delfter Deutz-VII-Benzinmotor; die Durchschnittsergebnisse beziehen sich auf eine Versuchsdauer von 10 Stunden.

Mischung: ...

Ringverkleben

Kohle in Ringnuten, g

Kohle an der Innenseite
des Kolbens, g

Kohle am Kolbenkopf

Kurbelwannenöl, Temp.

Schmierölverbrauch,
cm³/min

Viskositätszunahme

% E 50

AUFSTELLUNG VII

Erwaermungsversuche, die mit Penna Bright Stock,
Schmieroel B6 und Propenpolymer
während 29 Stunden bei 350° C unternommen wurden

Oel	Penna Bright Stock (TMC 9666)	Schmier- oel B 6	Propen Bright Stock (P 245 IX)
E 50 Sayb.U/ 100° F " / 210° F Viskositätspolhöhe Flammpunkt PM cl. °C Farbwert Conradson-Verkokungswert Asche, % Säurewert d 15/4 Volle Filmtemp., Heit- mann-Verfahren (E 55) Molekulargewicht Behandlung			
Gew.% Kopffractionen			
<u>Eigenschaften des</u> <u>erwärmten Geles:</u> E 50 Sayb.U/ 100° F " / 210° F Viskositätspolhöhe Conradsonwert Asche, % Volle Filmtemp. °C Heitmannverfahren (E 55)			

AUFSTELLUNG VIII

Eigenschaften einiger ins Ausland gesandter Polymerproben

Gesandt nach

Hamburg

Emeryville

Propenpolymer

Eigenschaften:

E 50

Sayb.U/ 100° F
" / 210° F

Viskositätspolhöhe

Flammpunkt PM cl. °C

Conradson-Verkokungswert

Farbwert Union

% Asche

Säurewert

d 15/4

ANHANG III

ANALYSENVERFAHREN (SOWEIT ALS SIE NOCH
NICHT ANGEFÜHRT WURDEN)

Englerviskosität	...	54/38
Saybolt-Viskosität	...	70/38
Viskositätspolhöhe	...	123/38
Conradson-Verkokungswert	...	12/36
Flammpunkt P.M.	...	15/36
Farbe Union	...	5b/38
Dichte	...	1c/38
Säurewert	...	26/38
BAM-Oxydationsversuch	...	103/36
Volle Filmtemperatur	... (Heitmann-Verfahren)	E 55
Ringanalyse	...	E 18