

VII. UBER DIE POLYMERISATION VON DEN SÄUERSTOFFHALTIGEN  
KOHLENWASSERSTOFFVERBINDUNGEN UND DABEI ERHÄLTLICHEN PRODUKTEN  
VON KOMPLEXEN KATALYSATOREN

Die Polymerisation von Kohlenwasserstoffen führt zu einem breiten Spektrum von Verbindungen, die aus dem Ausgangsmaterial und den Verarbeitungsbedingungen resultieren. Ausbeute und Wirkungsweise derartiger Produkte hängen von den eingesetzten Kohlenwasserstoffen ab. Sie enthalten unter anderem Aldehyde, Ketone, Alkohole und Carbonylgruppen, welche bearbeitete technisch unerwünscht sind. Sauerstoffverbindungen finden sich in Kohlenoxydhydrierungsprodukten in Mengen, die die Polymerisation in schädlicher Weise beeinflussen, besonders dann, wenn man die Synthese mit Eisenkatalysatoren oder auf dem Wege der Mitteldrucksynthese vornimmt.

Es wurde gefunden, dass sich der störende Gehalt an sauerstoffhaltigen Produkten in leichter Weise beseitigen lässt, wenn man die Kohlenwasserstoffgemische in verdampften Zustände bei 150 - 400°C über Aluminiumoxyd oder ähnliche Metallocide leitet. Der Gehalt an sauerstoffhaltigen Verbindungen erfährt hierdurch eine Verminderung bis auf etwa 0,2 % der ursprünglich vorhandenen Menge. Die sonstigen Kohlenwasserstoffe werden kaum angegriffen. Mit der Zeit lässt die Wirksamkeit des Kontaktes nach. Durch Überleitung von Luft kann die ursprüngliche Katalysator-Aktivität wieder hergestellt werden. Außer mit Aluminiumoxyd kann das Verfahren in gleicher Weise auch mit Magnesiumoxyd oder Erdalkalioxyden durchgeführt werden.

Aus dem nachfolgenden Ausführungsbeispiel sind weitere Einzelheiten der neuen Arbeitsweise ersichtlich.

Ausführungsbeispiel

Ein bis 180°C siedendes Kohlenoxyd-Hydrierungs-Benzin, das mit Gaskreislaufführung über einen Eisenkontakt gewonnen war und eine Schwefelphosphorsäureszahl von 76 %, eine OH-Zahl von 57, eine Neutralisationszahl von 0,57, eine Verseifungszahl von 5 und eine Jodszahl von 153 besaß, wurde in dampfförmigen Zustande über geformte aktivierte Tonerde geleitet. Als Reaktionsapparat fand ein vertikales elektrisch geheiztes Tonrohr von 30 mm Lichtweite und 115 cm Länge Verwendung. Die Körnung des Kontaktes belief sich auf etwa 1 - 3 mm. Die Temperatur der Tonerde betrug annähernd 300°C, wobei stündlich 400 cm<sup>3</sup> flüssiges Benzin durchgesetzt wurden. Unter Wasserdampfung ging die OH-Zahl auf 0 zurück. Nach dem Durchgang durch den Ofen wurden die Dämpfe mit Natriumkalk neutralisiert.

Durch die Anwendung der hier beschriebenen Verfahren kann man daher eine Aufbereitung der Kohlenoxydhydrerungsprodukte ausführen, welche die Kondensations- und Polymerisationsfähigkeit des Rohstoffes nicht beeinträchtigt. Nach Bezeichnung der Polymerisationsförderung durch die Kondensation des Acrylnitrils und Volumenvergrößerung der polymerisierten Anteile (5 mm Hg und 200°C Dampftemperatur) erhält man ein Rückstandöl, dessen Menge sich auf etwa 50% des Ausgangsmaterials beläßt. Es besitzt folgende Eigenschaften: Dicromox 20 = 0,345, Viscosität V<sub>50</sub> = 14,5°, Viskositätszahl = 1,64.

Es sind eine Reihe von Maßnahmen bekannt geworden, nach denen eine Aufarbeitung von Kohlenoxydhydrerungsprodukten stattgefunden hat, aus denen jedoch die Zweckmäßigkeit der praktisch restlosen Entfernung von Sauerstoffverbindungen vor der Polymerisation von Kohlenoxydhydrerungsprodukten nicht hervorgeht. Nach einem bekannten Verfahren werden ~~zuerst~~ olefinische Bestandteile herausgenommen, was vornehmlich durch Hydrierung erfolgt. Nach einem weiteren Verfahren findet eine Behandlung von Kohlenoxydhydrerungsprodukten mit Bauxit, Aluminiumoxyd, Zinkoxyd und ähnlichen Stoffen in Verbindung mit Chromoxyd statt. Durch diese Behandlung, die unmittelbar zu technisch verwendungsfähigen Produkten führen soll, wird jedoch nur ein Teil der vorhandenen sauerstoffhaltigen Verbindungen entfernt. Nach einer anderen Veröffentlichung findet die Raffinierung schwefelhaltiger Kohlenwasserstoffgemische natürlicher Herkunft durch Behandlung mit Bauxit bei Temperaturen von 480 - 650° statt. Demgegenüber werden durch die erfindungsgemäße Arbeitsweise erstmalig sämtliche Schäden ausgeschaltet, die sich bei der technischen Durchführung der Polymerisation von Kohlenoxydhydrerungsprodukten aus der Gegenwart von sauerstoffhaltigen Verbindungen ergeben.

#### Patentanspruch

Verfahren zur Polymerisation von sauerstoffhaltigen Kohlenoxydhydrerungsprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß man diese möglichst bei 150 - 400°C über Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd oder Kaliumalumoxyd möglichst weitgehend von Sauerstoff befreit und dann die Polymerisation in ein sich bekannter Weise durchführt.