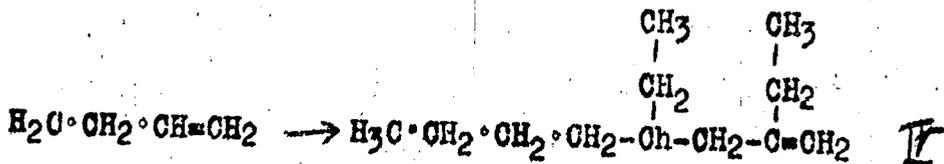
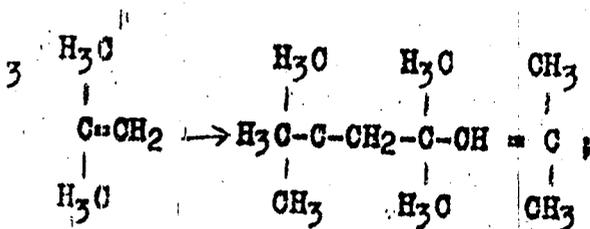
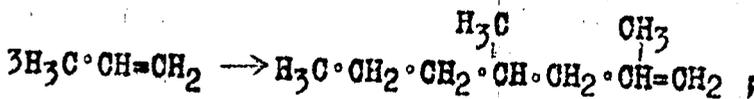
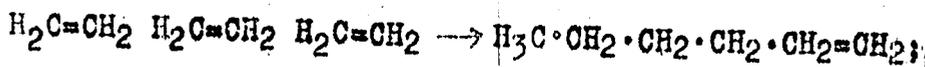


Kracken, Hydrieren und Oxonieren von Olefin-Polymerisaten.

In den drei ersten Gliedern der Olefin-Reihe lassen sich bislang nur Äthylen und Propylen, und dieses nur bei Zusatz viskositätsverbessernder hochmolekularer Harze, durch Polymerisation in Gegenwart Friedel-Kraft'scher Katalysatoren in befriedigender Ausbeute in Schmieröle mit guten Eigenschaften verwandeln. Die Etylene hingegen liefern neben maximal 30 % Schmieröl mit niedrigem V.I. und schlechter (Polystyrol-) Harz-Löslichkeit vorwiegend Gasöl vom Siedebereich 200 - 360°. Nach den geltenden Vorstellungen vom Verlauf einer Polymerisation und der Konstitution der Polymerisationsprodukte darf man annehmen, daß die Gas- und Schmieröle im wesentlichen Di - Tri - Tetramere und höhere Polymere des Grundolefins sind, die bei den 3 niedrigsten Olefinen folgende Konstitution haben:



Der Aufbau der obigen Polymeren läßt erkennen, daß nur bei den Polymeren des Äthylens gute Schmieröle zu erwarten sind, während mit

steigender Verzweigung sowohl die Tendenz zur Bildung höhermolekularer Polymerisate mit Schmierölcharakter als auch die Qualität der Öle, insbesondere der V.I., der ein unverzweigtes Molekül zur Voraussetzung hat, geringer wird. Da aber ein hoher Verzweigungsgrad das Ziel der Herstellung hochklopfester paraffinischer Benzine ist, hatten wir es uns zur Aufgabe gemacht, die Gasöle, die durch Polymerisation von Propylen bzw. und Butylen in Gegenwart Friedel-Kraft'scher Katalysatoren bei 0-10° erhalten werden, in Benzine und Gasöle umzuwandeln und deren Klopf- bzw. Zündverhalten zu untersuchen. Dazu dient einerseits das katalytische Cracken der Polymerisate und anschließend ein Wiederaufhydrieren des Crackproduktes bzw. ein Oxonieren des Crackbenzins und das Hydrieren des dadurch im wesentlichen in Aldehyde umgewandelten gekrackten Polymerisates, andererseits die direkte Hydrierung des stark ungesättigten Gasöles in ein Dieselöl der Jodzahl 0. Die Umsetzung mit CO und H₂ in Gegenwart von Co auf Bimsstein und Hydrieren mit Schwefelwolfram hat natürlich nur dann Sinn, wenn die Doppelbindung nicht stendständig ist und durch die Einführung einer Methylgruppe in die Molekülkette eine zusätzliche Verzweigung geschaffen wird.

Durch Polymerisation in Gegenwart von Borfluorid und AlCl₃ und mittels Dichloräthan als Dispersions- und Lösungsmittel wurden bei 0 - 5 sowohl aus Propylen, i- und n-Butylen als auch aus Gemischen der drei Olefine Gasöle hergestellt, deren Eigenschaften aus der angehefteten Anlage zu ersehen sind.

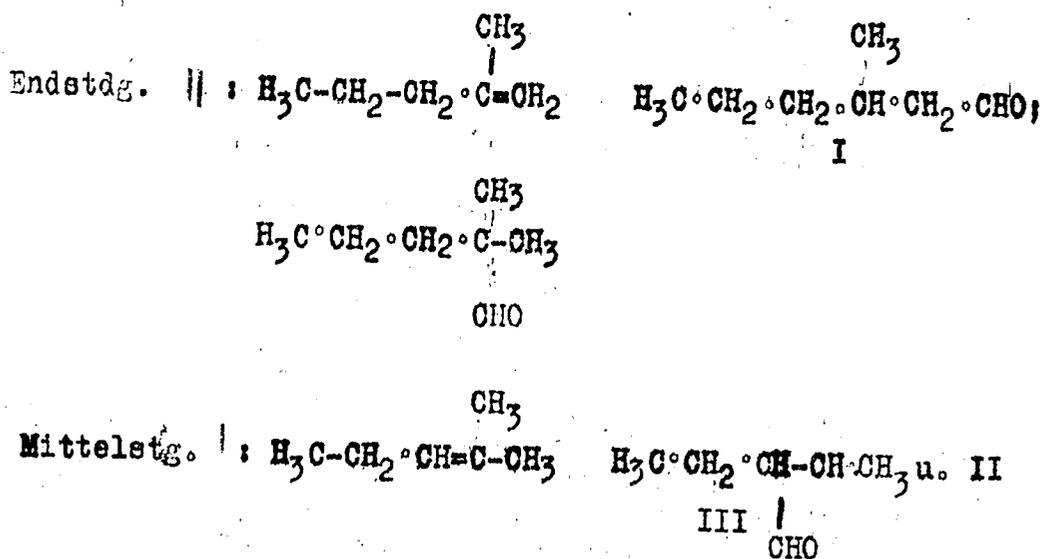
Diese läßt erkennen, daß proportional den zunehmenden Verzweigungsgrad des Olefins bzw. seiner Polymeren niedrigermolekulare Polymere entstehen, d.h. die Schmierölausbeute abnimmt und der V.I. derselben geringer wird. Die Gasöle wurden nunmehr katalytisch

bei verschiedenen Temperaturen gekrackt. Auch hierbei ergaben sich interessante Beziehungen zwischen chemischer Konstitution des Grundolefins bzw. seiner Polymeren und dem Krackverhalten der Gasöle bzw. den Klopfesigenschaften der Krackbenzine.

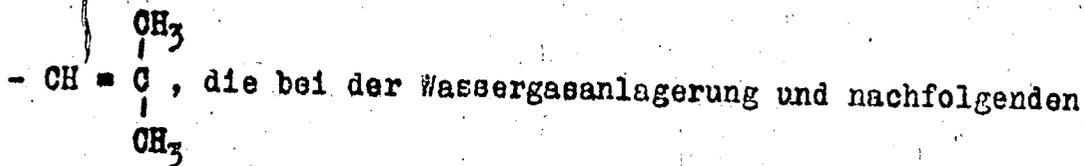
Wird das Krackbenzin aus Propylen-Gasöl mit Ni-Wo bei 13 MV. und 200 atm hydriert, so geht die Jodzahl von 160-200° auf 2-3 herunter, der Klopfwert erfährt aber gleichfalls einen rapiden Abfall. Ganz anders verhält sich ein Krackbenzin, welches aus Isobutylen-Gasöl gewonnen wurde. Seine O.Z. erfährt keinen Abfall, sondern vielmehr einen kleinen Anstieg, woraus man schließen darf, daß die hohen Werte der O.Z. bei Krackbenzinen aus Propylen und Butylen allein oder vorwiegend auf den ungesättigten Charakter zurückzuführen sind, während der hohe Klopfwert der Krackbenzine aus Isobutylen-Gasöl nur zum Teil von der olefinischen Natur, zum andern Teil von der abweichenden chemischen Konstitution, spez. dem Vorhandensein quartärer C-Atome (höheren Grad der Verzweigung) herrührt.

Die Umsetzung der gekrackten Olefin-Polymerisate mit Wasser-gas in Gegenwart von Co-Katalysatoren (Oxonierung genannt) sollte zeigen, ob es möglich sei, durch Hydrierung der so entstandenen Aldehyde zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen bzw. der Aldehyd-Gruppe zur Methylgruppe eine zusätzliche Verzweigung zu schaffen und somit eine Erhöhung des Klopfwertes gegenüber den durch direkte Hydrierung des Krackbenzins erhaltenen Kohlenwasserstoffen zu erreichen. Dabei wurde natürlich die Voraussetzung gemacht, daß die durch Kracken erhaltenen Olefine nicht grundsätzlich endständige Doppelbindungen aufweisen, was bei den Di- Tri- und Polymeren als sicher gilt. Es wurde je ein Krackbenzin aus Gasöl der BF_3 -Polymerisation von Propylen und i-Butylen in der üblichen Weise oxoniert. Das Oxonierungsprodukt wurde durch

Vacuumdestillation in den Aldehyd- und den Olefin bzw. KW-Anteil zerlegt und der Aldehyd-Anteil in Gegenwart von Ni-Wo-Kontakt bei 250°/200 atm aufhydriert. Die Bestimmung der O.Z. hat gezeigt, daß durch Oxonierung des Krackbenzins (-200) und Hydrierung des Aldehydanteils beim Propylen kein, beim Butylen eine Erhöhung des Klopfwertes von 4 - 5 Einheiten erreicht wird. Dieses Ergebnis dürfte man so deuten können, daß beim Kracken vorwiegend Olefine mit endständiger Doppelbindung entstehen und daß im Falle des Krackens und Oxonierens von Propylen - Polymerisat hauptsächlich Aldehyde vom Typ I gebildet werden, die bei der nachfolgenden Hydrierung zur Methylgruppe lediglich sich in einer Kettenverlängerung und in diesem Falle in einer Oktan-Zahl-Verschlechterung auswirken.

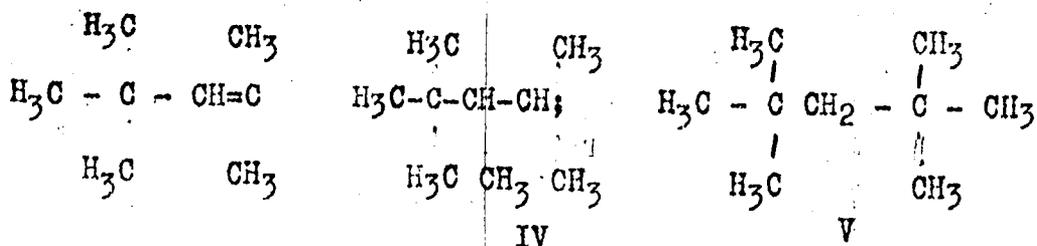


Die Moleküle der Krackprodukte von Isobutylen - Gasölen dagegen haben offenbar mittelständige Doppelbindungen in Nachbarstellungen von quartären C-Atomen der Formel:



Hydrierung zusätzlich verzweigt werden. Aus dem Endkohlenwasser-

stoffgemisch dieser Arbeitsweise konnte auch durch fraktionierte Destillation eine größere Menge ^{das} aus der Literatur bekannter Isononans V von Sp. 122° und der O.Z. 105 isoliert werden.



Überraschende Ergebnisse brachte die direkte Hydrierung der Polymerisat - Gasöle. Als Kontakt wurde zunächst Ni-Wo (6718) bei 230°/13,3 MV. angewandt. Entgegen unseren Erwartungen wurden die Polymerisat-Gasöle (Jodzahl : 80 - 115) unter den genannten Bedingungen nicht lediglich hydriert, sondern sie wurden gleichzeitig weitgehend zu Benzin mit Jodzahl-0 aufgespalten. Das Ausmaß der Spaltung ist von der Konstitution der Polymerisate abhängig. Die Isobutylen - Polymerisate, die am stärksten verzweigt sind, werden am stärksten gespalten- während n-Butylen-Propylen-Polymerisate wesentlich stabiler sind. Die Benzine, insbesondere die aus Isobutylen-Gasöl oder Isobutylen-Propylen bzw. Isobutylen-n-Butylen-Gasöl entstandenen, haben ausgezeichnet Oktanzahlen. Auch die Cetanzahlen der Dieselöle beleuchten die Verschiedenartigkeit der Konstitution bei den untersuchten Olefin Polymerisaten. Bei Verwendung eines 2 : 1 Gemisches von Kt. 5058 und Kt. 6434 an Stelle von Kt. 6718 und 17,7 MV., 300 atm H₂ wurden die Polymerisate quantitativ in Benzin mit ähnlichen O.Z. wie mit Kt. 6718 umgewandelt.

gez. Bueren

" Free

Untersuchung des Original-Olefin-Polymerisates.

Vers. Temp. : 0-5°C; Druck: normal. Druck; Kat.: ca. 5 % BF₃ bez. a. Polymerisate

Polymerisat	Ausbeute bez. a. Olefin	Gasöl- Aus- beute bez.a. Polym. 180	Spez. Gewicht 150	A.P.	Jodzahl	Siedeverhalten d. Gasöle 180				Siede E.P.	Hydrier- zahl	Ceten- zahl	Stock- punkt
						Siede- beg.	-250	-300	350				
Isobutylene-Polym.	90 %	95,8%	0,804	+ 59,6	89,3	192°	45%	85%	98%	330°	20	- 4	unter -50°
Isobutylene-Pro- pylen Polym.	95 %	92,4%	0,812	+ 60,5	101	138°	35%	66%	92%	360°/ 98,5 %			- 50°
Isobutylene-n-Bu- tylen Polym.	93 %	85,5 %	0,818	+ 59,5	92,9	140°	26%	72%	--	360/98,8	17		
n-Butylen	90 %	89,1%	0,822	+ 94,5	92,9	200°	17%	46%	81%	360°/ 85,0%			
Propylen	100 %	34 %	0,812	87°	105	205°	23 %	65 %	99 %	340		+26	unter -50°

Krackbenzin aus Olefin-Polymerisaten.

Krack-Bi aus Krack-Polymeris. von	Kontakt	Durchsatz v/v/std.	Ausbeute an Bi und Gasöl	Ausbeute an Bi und Gasbi	Spez. Gew. 15°	Siedeverhalten			Jedzahl	A.P.	Oktan-zahl Motor	Oktan-z. + 0,00 Pb
						Siedebeg.	-100°	198°/E.P.				
Propylen 370°	6752	1,2	89,5%	64,5%	0,698	28°	50%	99%	212	+ 36,6	79,5	85,5
Isobutylen 370°	6752	1,2	83,1%	70,6%	0,722	34°	52%	214°/94,5	160	+ 30,7	82	83
n-Butylen 430°	6752	1,2	80,6%	71,8%	0,700	25°	60%	200°/94	--	330	80,5	--
Cetenz. Isobutylen Polym./Gasöl: 23												

Hydrierung des Krackbenzins.

Original	Kontakt	Temp. Druck	Produkt-Anfall auf eingesetztes Krackbenzin	Spez. Gew. 150	A.P.	Jodzahl	Siedeverhalten			E.P.	Oktan-zahl Motor	Oktan-zahl Motor Pb
							Siede-bezinn	-1000	-1500			
Isobutylen-Polymerisat kat. gekrackt	6718	13,3MV. 270atm	84 %	0,687	+ 71,7	3,4	34°	52%	82%	214°/ 94%	83	98
Propylen-Polymerisat gekrackt	6718	13,3MV. 280atm	89 %	0,694	69,5	2,8	40°	44%	78%	200°	57	---
Isobutylen-Krackbenzin oxoniert	7564	4,1 MV. = 115°C	80 %	0,810			68°	7,5%	61%	210°/ 97,5%	---	---
Propylen-Krackbenzin oxoniert	7564	4,5 MV. = 115°C	75 %	0,762			47°	33,0%	66%	275°/ 97%		
Hydrierung des oxonierten Isob. Krackbenzins	6718	13,3MV.	KW-Ausbeute 81 %	0,706	+ 69,0	2,0	65°	63,0		120°/ 97,3%	87	102
Hydrierung des oxonierten Propylen-Krackbenzins	6718	13,3MV.	79 %	0,688		0,0	55°	70,0	85	210°/ 89%	64	57

Hydrierung von Polymerisat-Gasölen mit Kontak 6718 und Kontak 5058 (6434).

Polymerisat	Kontakt	Temp. Druck	Anfall bez. a. sing. Produkt	Zerlegung		Spez. Gewicht 15°	Benzin-Untersuchung						Gasöl-Autobe. Spez. Gew.	Cetanz
				Benzin	Gasöl		Siedebeg.	Siedeanalyse		E.P.	Jodzahl	O.Z. OZ. ± Pb		
Isobutylen	6718	13,3MV 150atü	92%	78,8 %	21,2%	0,698	28°	32%	64%	200°/ 89%	0,6	90 110,0	0,792	+ 32
Isobutylen n-Butylen	6718	13,3MV 150atü	94%	52,6 %	46,2%	0,700	31°	34%	65%	200°/ 92%	0,0	79,5 100	0,804	+ 41
Isobutylen- Propylen	6718	13,3 150atü	90%	59,0 %	38,9%	0,706	29°	33%	64%	200°/ 93%	0,0	85 105	0,794	+ 38
n-Butylen	6718	13,3MV 150atü	89%	33,8 %	66,2%	0,756	38°	27 %	58%	210/ 97,5%	0,0	54 83	0,795	+ 55
Propylen	6718	13,3MV 150atü	95%	28,8%	71,2%	0,754	42°	26 %	58%	210°/ 96,5%	0,0	64 89	0,795	+ 48
Propylen	5058/ 6434	17,8MV 150atü	90%	100%	--	0,674	26°	59%	87%	200°/ 92%	0,0	64 83	--	--