

Rührchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
1937.

Oberhausen-Holten, den 25. März 1937.

3453 - 30/5.01 - 9

Herrn Dr. Velde

Herrn Dr. D a h m.

Betr.: Polymerisation von Pentenen und Hexenen.

In der Anlage überreichte ich eine Stellungnahme
von Herrn Dr. Förster in Sachen der obigen Angelegenheit.

gez. Dr. K a l k .

Oberhausen-Holten, den 22. März 1937.

Herrn

Dr. V e l d e .

Es wurde von Ihnen Auskunft gewünscht

1. ob die gesonderte Polymerisation von Pentenen und Hexenen in Gemischen mit anderen Olefinen unter Benutzung beliebiger Katalysatoren patentrechtlich frei ist,
2. ob nach dem Stande der Technik eine Anmeldung auf ein solches Verfahren Aussicht auf Patentierung hat.

Zu 1) wird zunächst auf die mitgehende Stellungnahme vom 27.11.1935 über gasförmige Kohlenwasserstoffe (Flüssig-gase) verwiesen, in der auf Seite 3 unten bis Seite 6 oben sich Angaben über Katalysatoren und apparative Maßnahmen finden, die in Deutschland einen Schutz für die Polymerisation von Olefinen haben.

Aus diesen geht zunächst hervor, daß die Verwendung von Phosphorsäure und ihren Salzen für die Polymerisation von Olefinen in Deutschland patentrechtlich frei ist. Es ist einzig in England das Patent 340 513 vom 20.9.29, referiert C.1931.I.3608, erteilt worden, das die Polymerisation niederer Olefine C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 oder deren Mischungen mittels Phosphorsäure in den verschiedensten Verwendungsarten betrifft

In Ergänzung zu dem oben gegebenen Hinweis auf die deutschen Schutzrechte auf diesem Gebiet wird folgendes nachgetragen:

Nach der deutschen Patentschrift 565 159, die einen Zusatz zum D.R.P. 535 726 darstellt, werden Olefine (oder Diolefine) aus nicht zyklischen Paraffinen oder Olefinen mit mindestens 4 C-Atomen oder deren Gemischen mit zyklischen Paraffinen oder Olefinen unter Benutzung von Kontaktmassen dargestellt, die aus Glanzkohle bestehen oder diese enthalten. Hierbei wird vornehmlich in Gegenwart von Verdünnungsmitteln oder unter vermindertem Druck gearbeitet.

Nach der Anmeldung J 17.30.120,1/03, angemeldet am 13.1.30, ausgelegt am 28.1.37, werden gasförmige aliphatische Kohlenwasserstoffe oder solche enthaltende Gemische in andere, insbesondere flüssige aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe durch Überleitung über hocherhitzte, bei der üblichen trockenen Destillation von kohlenstoffhaltigen Material erhaltene Rückstände umgewandelt. Hierbei wird die Behandlung unter Druck oder bezw. und in diskontinuierlicher Weise in Cowpern oder Generatoren unterhalb solcher Temperaturen vorgenommen, bei denen eine wesentliche Spaltung zu Wasserstoff und Kohlenstoff eintritt.

Nach der Anmeldung St 49 305.120,19/01 der Standard Oil Dev. Co., angemeldet 7.5.32, ausgelegt 28.1.37, erfolgt die Polymerisation von gasförmigen oder niedrig siedenden reinen Olefinen oder Gemischen von Olefinen untereinander oder mit Gasen durch Anwendung erhöhter Temperatur unter Druck unter Zusatz geringer Mengen von etwa 0,01 - 0,4 Mol Sauerstoff pro Mol Olefine.

Nach dem DRP 523 033 wird die Polymerisation ungesättigter organischer Verbindungen in Gegenwart von Metallcarbonylen, die gegebenenfalls durch eine Vorbehandlung unvollständig zersetzt sind, vorgenommen.

Die gesonderte Polymerisation von Pentenen und Hexenen im Gemisch mit anderen Olefinen ist somit in Deutschland patentrechtlich nur durch die Maßnahmen behindert, die Gegenstand der oben genannten Schutzrechte sind.

Die genannte Polymerisation unter Verwendung von Phosphorsäurekatalysatoren unter Druck ist in Deutschland patentrechtlich frei.

Zu 2.)

Über die Polymerisation von Pentenen und Hexenen liegen folgende Angaben in der Literatur vor

In der Brennstoffchemie 1927, Band 8, findet sich auf Seite 321, linke Spalte, Abs.2, zunächst die Angabe, daß zum Polymerisieren von flüssigen Olefinen wie Amylenen und Hexylenen mit Erfolg Borfluorid angewandt wurde. Hierbei wurden Di-, Tri- und Tetramere erhalten. Über die gesonderte

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Polymerisation von Pentenen und Hexenen in einem Gemisch mit anderen Olefinen, insbesondere unter ausschließlicher Gewinnung von Dimeren, werden keine Angaben gemacht.

1.) Pentene (und Hexene).

Waterman, Leendertse und de Hulster (Journ.Inst. Petr.Techn. Bd.21, S.952-58, referiert Brennstoff-Chemie 1936, S.92) polymerisierten n-Penten-2 mit $AlCl_3$ bei 0° . Das Polymerisat wurde im Hochvakuum in drei Fraktionen zerlegt. Die mittlere Fraktion, die 25% der Ausgangsmenge ausmachte, hatte ein mittleres Molekulargewicht von 261. Aus der eingehenden Untersuchung der Polymerisationsprodukte schließen die Verfasser auf das Vorhandensein von olefinischen Doppelbindungen in diesen.

F.F. Norris und J.M. Joubert (Journ.Am.Chem.Soc.Bd. 49, S.873 - 876, C.27.I.2721) untersuchten die Polymerisation von Pentenen durch H_2SO_4 bei Raumtemperatur. Die Polymerisation tritt bei relativ verdünnten Säuren leicht ein, wenn aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen ein tertiärer Alkohol gebildet werden kann. Entsteht ein sekundärer Alkohol, so ist zur Polymerisation eine viel höhere Säurekonzentration erforderlich. Alle erhaltenen Dipentene entfärben Brom in CCl_4 . Die entstandenen Verbindungen sind sehr unbeständig und destillieren unter Zersetzung. Gegen H_2SO_4 sind sie beständiger als die Mutterverbindungen.

S. Lebedew und E.Pilonenko (Ber. 58, 163-168. C. 1925.I.947) berichten über die Einwirkung einiger Silikate auf ungesättigte Verbindungen. Unter der Einwirkung von Floridin (Floridableicherde, zur Entfärbung von Ölprodukten verwandtes Silikat) werden ungesättigte Verbindungen teilweise polymerisiert, die Derivate von 2- und 3-fach substituierten Athylenen sind. Polymerisiert wurden beispielsweise $CH_2:C(CH_3).(C_2H_5)$ und $(CH_3)_2C:CH.CH_3$.

R. van Winkle gibt im J.Am.pharm.Assoc., Band 17, 544-547, C.1928.II.1199 dazu an, daß auch einfach substituierte Athylderivate mit Floridin polymerisiert werden. Die Polymerisation gebraucht zumindest nach diesem Forscher außerordentlich lange Zeiten. Er erhielt über eine Einwirkung

von 2 Monaten das Dimere, von 12 Monaten ein Gemisch von tri-, tetra-, penta- und oktameren Propylen. Druck und Temperatur besitzen Einfluß auf die Polymerisation.

A. Mailhe und Renaudie (Comptes Rendus 129, 561 - 63, G. 1931. I. 2602) berichten über die katalytische Kondensation der Amylene, ohne jedoch die von ihnen verwandten Katalysatoren zu nennen. Bei der Behandlung von Isomylenen

$(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}_2$ ergeben sich bei 670° Gase, ein flüssiger Teer und eine Flüssigkeit. Die Gase enthalten 47% Olefine, besonders C_2H_4 und C_3H_6 , 38% CH_4 und 7% H_2 . Die durch Destillation der flüssigen Produkte erhaltenen Fraktionen waren Gemische von Olefinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Erstere vermindern sich von etwa $90 - 130^\circ$, nehmen dann zu bis 200° und nehmen dann wieder ab. Penten-2 $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_3$ wird bei $650 - 670$ behandelt. Die erhaltenen Gase bestehen zu 52% aus Olefinen, besonders C_3H_6 und C_4H_8 , 34% CH_4 und 5 - 6% H_2 . Die Zusammensetzung der flüssigen Produkte war annähernd die gleiche wie zuvor angegeben.

Zu erwähnen sind noch die Angaben von Waterman, Leendertse und Makkink in Journ. Inst. Petr. Technol. Band 22, Seite 333 - 340, referiert Brennstoff-Chemie 1936, Seite 333 - über die physikalische Konstante von Polymerisationsprodukten von 4-Penten-2. Danach steigen die Viskositäten der einzelnen Fraktionen mit dem Molekulargewicht von sehr niedrigen Werten bis zu den Werten für leichte Schmieröle an. Untersucht wurden 2 Fraktionen mit den Molekulargewichten 148 und 390.

Waterman, Leendertse und Klazinga (Recueil Trav. Chim. Pays-Bas 54, 79-84, referiert Brennstoff-Chemie 1935, Seite 155) polymerisierten die 5 isomeren Pentene bei -80°C mit AlCl_3 . Das hierbei erhaltene Polymerisationsprodukt stellte Kohlenwasserstoffe mit einem oder mehreren naphtenen Ringssystemen dar. Die Polymerisation wurde außerdem bei $0, 85, 200$ und 400° mit AlCl_3 bzw. bei den höheren Temperaturen mit Al_2O_3 durchgeführt. Die Polymerisate der Versuche, die bei höheren Temperaturen ausgeführt wurden, sind im Vergleich zu den Produkten der bei -80° ausgeführten Versuche stärker zyklisch.

2.) Weitere Olefine.

N.V. Ipatieff gibt in Ind.Eng.Chem. 27, 1067-71, referiert in Brennstoff-Chemie 1936, Seite 16, an, daß Propylen bei 51 at und 204° (166 g 100%-ige Phosphorsäure, Durchsatz 8,5 l/Std. Umsatz 55 Gewichts-%) ein Gemisch von Olefinen (K.P. der flüssigen Kohlenwasserstoffe 40 - 230°C) hauptsächlich Nonylen liefert. Die Polymerisation wurde beschleunigt, wenn statt reiner Phosphorsäure eine für die Polymerisation von Butylenen vorherverwendete bzw. wenn geringe Mengen Butylene dem Propylen zugesetzt wurden. Die Butylene ließen sich leichter polymerisieren als Propylen. Z.B. wurde Alphabutylen bei 120° und Atmosphärendruck (13,5 l pro Std. Durchsatz über 100 g Phosphorsäure) zu etwa 60 Vol.-% umgesetzt. Die Polymerisation von Isobutylen wurde bei 30, 50, 100 und 130° untersucht. Das bei 30° erhaltene Produkt bestand aus Di- und Trimeren, das bei 130° erhaltene aus 7 verschiedenen Polymeren. Demnach wurde festgestellt, daß das Produkt umso komplizierter ist, je höher die angewandte Polymerisationstemperatur ist. Das Reaktionsprodukt bestand jedoch auch in den letztgenannten Fällen fast ausschließlich aus Monoclefinen. Die Aktivität des Kontaktes ließ auch bei lang ausgedehnten Versuchen nicht merklich nach. So konnten z.B. 10,3 kg flüssige Produkte aus Alphabutylen (100 g Phosphorsäure) hergestellt werden, ohne daß die Wirkung des Kontaktes beeinträchtigt wurde.

In einer späteren Arbeit von V.H. Ipatieff und B.B. Corson in Ind.Eng.Chem. 28, 860-63, referiert in Brennstoff-Chemie 1936, Seite 453, wurden die Eigenschaften des Benzins beschrieben, das durch Polymerisation von Äthylen in Gegenwart von fester Phosphorsäure als Katalysator erhalten wurde. Ein Einsatz von etwa 28 m³ C₂H₄ lieferte bei etwa 37-at und 196 - 324° rd. 18 l Benzin mit der Oktanzahl 82 (C.F.R. Motor-Methode). Die Gesamtausbeute an flüssigem Polymerisat war 26 - 30 l.

Erwähnenswert sind noch die Ergebnisse von B.V. Malisheff, Petroleum 1932 Nr. 19, Seite 1 - 3, referiert in Brennstoff-Chemie 1936, Seite 314, über die Polymerisation von Äthylen mit einer P₂O₅-Lampenrassmischung bei 20 - 250°C

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

und 65 at. Erhalten wurde ein Produkt vom Siedepunkt von rd. 20 - 205°C.

— P.K. Frohlich und P. Wiczovich geben in Ind.Eng.Chem. Band 27, Seite 1061, linke Spalte unten und rechte Spalte, Abs. 1 - 4, eine große Reihe von Katalysatoren für die Olefinpolymerisation an. Angaben über die besondere Eignung von Katalysatoren zur Polymerisation von Pentenen und Hexenen sind auch in dieser Arbeit nicht vorhanden. Nach dem Stande der Technik erscheint eine Anmeldung auf die gesonderte Polymerisation von Pentenen und Hexenen im Gemisch mit weiteren Olefinen, bei der die Reaktionsbedingungen derart gehalten werden, daß vornehmlich ein Gemisch der Dimeren entsteht, aussichtsreich. Ein derartiger Reaktionsverlauf könnte besonders in Berücksichtigung der Versuchsergebnisse von Ipatieff bei der katalytischen Polymerisation von Propylen und Butylen unter Verwendung von Phosphorsäure unter Druck (Ind. Eng. Chem. 1927, 1067, nicht erwartet werden. Des weiteren enthält auch die zahlreichen Arbeiten über die Verwendung von Crackgasen, die bekanntlich einen hohen Gehalt an Olefinen besitzen, zur Herstellung von Polymerbenzinen keinen Hinweis auf eine derartige Arbeitsweise.