

Beitrag zur Polymerisation des Isobutylens

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

Hans de Bie Luden

dipl. Ing.-Chem.
aus Zürich

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz



Zürich 1946

Dissertations-Druckerei A.-G. Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64

Leer - Vide - Empty

MEINEN LIEBEN ELTERN

Leer - Vide - Empty

Meinem sehr verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. A. GUYER

möchte ich für seine wertvollen Ratschläge und für
das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen herzlich
danken.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

Seite

Allgemeiner Teil

1. Einleitung	9
2. Der Begriff der Polymerisation	10
3. Literaturübersicht	12
A. Thermische Polymerisation	12
B. Elektrische Polymerisation	12
C. Katalytische Polymerisation	13
4. Der Reaktionsmechanismus der Olefinpolymerisation	17
a) Formale Darstellung der Polymerisation von Isobutylen	17
b) Polymerisation in saurem Medium	22

Experimenteller Teil

1. Die Herstellung von Isobutylen	27
2. Apparatur zur Polymerisation	31
3. Analysemethoden	31
a) Destillation der Reaktionsprodukte	33
b) Bestimmung von Refraktion und Dichte	37
4. Festlegung der optimalen Versuchsbedingungen	37
A. Einfluß der Temperatur auf die Polymerisation	37
B. Einfluß der Kontaktzeit auf die Polymerisation	41
5. Polymerisation in Gegenwart von Katalysatoren	43
A. Säure-Katalysatoren	43
a) Phosphorsäure	43
b) Arsensäure	45
c) Schwefelsäure	46
d) Organische Säuren	48
e) Zusammenfassung der Resultate	48
B. Ortho-Phosphat-Katalysatoren	49
a) Primäre Ortho-Phosphate	49
b) Zusätze von Ortho-Phosphaten zu einem Säure-Katalysator	53
c) Diskussion der Ergebnisse	53
C. Meta-Phosphat-Katalysatoren	55
a) Die Katalysatoren und deren Herstellung	55
b) Durchführung der Versuche und erhaltene Resultate	56
6. Die Wirkung von Zusätzen zum Ausgangsprodukt	58
a) Durchführung der Versuche	59
b) Erhaltene Resultate	60

	Seite
7. Einfluß von Metalloxyden auf die Katalysatorwirkung	60
a) Herstellung der Katalysatoren	60
b) Versuchsergebnisse	61
8. Alterung und Regeneration von Katalysatoren	61
A. Die Alterung und deren Ursache	62
B. Die Regeneration	64
9. Die Depolymerisation von Di-Isobutylen	67
a) Apparatur	67
b) Durchführung der Versuche	67
c) Besprechung der erhaltenen Resultate	69
Zusammenfassung	70

Allgemeiner Teil

1. Einleitung

Die Geschichte der Polymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist durchaus neueren Datums. Die stürmische Entwicklung, welche die Olefinpolymerisation in den letzten 20 Jahren nahm, kann hauptsächlich den riesigen Mengen an Olefinkohlenwasserstoffen, die bei der Crackung von Erdöl und höheren Kohlenwasserstoffen anfallen, zugeschrieben werden. Diese ungesättigten Kohlenwasserstoffe befinden sich jedoch nicht nur in den Crackgasen, sondern auch in den bei der Crackung anfallenden Flüssigprodukten, wie dem Crackbenzin, den Brenn- und Heizölen und dem Asphalt. Nach *Egloff*¹⁾ enthielt Crackbenzin, das ungefähr die Hälfte der Totalproduktion von 180 661 000 Fässern im Jahre 1934 ausmachte, durchschnittlich 14% an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Butenen, Pentenen, Hexenen und höheren Homologen. Das Volumen der im Jahre 1935 bei der Crackung von höheren Kohlenwasserstoffen erhaltenen Gase betrug 300 000 000 000 Kubikfuß (zu 0,02832 m³) mit einem Olefingehalt von über 20%.

Eine weitere Quelle für Olefinkohlenwasserstoffe bilden die in den natürlichen Erdgasen enthaltenen Paraffinkohlenwasserstoffe, die durch Crackung oder durch eine katalytische Dehydrierung in Olefinkohlenwasserstoffe umgewandelt werden können.

Es liegt auf der Hand, daß für diese enormen Mengen an Olefinen eine geeignete Verwendungsmöglichkeit gefunden werden mußte, da es sich um wertvolle und, bedingt durch ihren chemischen Bau, sehr reaktionsfähige Stoffe handelt.

¹⁾ *Egloff*, Reactions of Pure Hydrocarbons, 1937, S. 239.

Durch Einwirkung von höheren Temperaturen und erhöhten Drucken oder bei Anwendung gewisser Katalysatoren zeigte sich nun, daß viele gasförmige Olefine in höhere Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden konnten, die je nach der Länge der erhaltenen Kohlenstoffkette als Treibstoffe oder als Schmiermittel geeignet sind. Es wurde möglich, durch einen Polymerisationsprozeß Treibstoffe zu erhalten, die Octanzahlen von 100 und darüber aufwiesen. Ein weiteres Anwendungsgebiet der Polymerisate von Olefinen ist die Herstellung von Kunstmassen, die besonders in den letzten Jahren große Fortschritte zu verzeichnen hat.

In der vorliegenden Arbeit soll die Polymerisation, insbesondere die Dimerisation des Isobutylens unter Anwendung verschiedener Katalysatoren untersucht werden. Die Polymerisation des Isobutylens ist vor allem deshalb interessant, weil es sich dabei um ein sehr reaktionsfähiges Olefin handelt, dessen dimere Polymerisationsprodukte nach erfolgter Hydrierung das für die Benzinmotoren außerordentlich wichtige Isooctan liefern, das auch als Testsubstanz mit der Octanzahl 100 bei der Prüfung von Treibstoffen auf ihre Klopfestigkeit verwendet wird.

2. Der Begriff der Polymerisation

Der Begriff der Polymerisation wurde früher oft nicht richtig angewandt. So bezeichnete beispielsweise *Hollemann*²⁾ solche Vorgänge als Polymerisationen, bei denen zwei oder mehrere Moleküle eines Stoffes in der Weise verkettet werden, daß diese wieder daraus regeneriert werden können. Gerade dieses Kriterium ist für den Polymerisationsprozeß nicht wesentlich. Die Polymerisationsprodukte können, je nach ihrer Konstitution, einen verschiedenen Grad der Zersetzlichkeit aufweisen, ohne daß eine glatte Depolymerisation zu den monomolekularen Körpern auftritt. Dies wird nicht nur von der Beständigkeit des Polymerisationsproduktes abhängig sein, sondern auch von der Stabilität der monomeren Verbindung³⁾ Als Polymerisation bezeichnet man die Vereinigung

²⁾ *Hollemann*, Lehrbuch der org. Chemie, 13. Aufl. (1918).

³⁾ *Staudinger*, Die hochmolek. org. Verb., 1932.

zweier oder mehrerer Moleküle zu einer Verbindung, welche die gleiche Zusammensetzung aufweist wie das Monomere, also einem Vielfachen ihres Molekulargewichtes⁴⁾. Dabei kann man zwei Arten von Polymerisation unterscheiden, je nachdem die Bindungen der einzelnen Moleküle durch normale oder durch koordinative Kovalenzen erfolgt. Ein normales Polymerisationsprodukt entsteht aus einem monomeren Körper dadurch, daß die Moleküle desselben durch normale Kovalenzen gebunden werden; bei einem koordinativen Polymerisationsprodukt hingegen werden die Grundmoleküle durch koordinative Kovalenzen verkettet. — Depolymerisation ist die Zerlegung polymerer Moleküle in die monomeren. Die Depolymerisation normaler Polymerisationsprodukte verläuft, wie schon erwähnt, ganz unterschiedlich, je nach der Beständigkeit der Produkte und ihrer monomeren Körper und ist oft gar nicht durchführbar. Koordinative Polymerisationsprodukte sind hingegen in allen Fällen leicht zu depolymerisieren, da die Bindung der einzelnen Grundmoleküle bei weitem nicht so fest ist.

Überdies lassen sich bei den normalen Polymerisationsprodukten noch zwei verschiedene Gruppen unterscheiden. Die eine umfaßt die Prozesse, bei denen das Schlußprodukt die gleiche Bindungsart der Atome wie das Grundmolekül aufweist. Diese Polymerisationsprozesse werden als echte bezeichnet, die entstehenden Produkte als echte Polymerisationsprodukte. Beispiele hierfür sind die Bildung von Hexaphenyläthan aus Triphenylmethyl oder die des Paraldehyds aus Acetaldehyd.

Andererseits kann bei der Bildung eines polymeren Körpers aus dem monomeren eine Atomverschiebung eintreten, in der Regel eine Wasserstoffwanderung. Das entstehende Produkt weist nicht mehr die ursprüngliche Bindungsart der Atome des monomeren Körpers auf. Diese Polymerisation wird oft mit kondensierender Polymerisation angesprochen^{5) 6)}. Beispiele für diese Polymerisationsart sind die Bildung von Di-Styrol aus Styrol oder von Di-Isobutylen aus Isobutylen.

⁴⁾ *Staudinger*, B. **53**, 1074 (1920).

⁵⁾ *Carothers*, Am. Soc. **51**, 2548 (1929).

⁶⁾ *Wagner-Jauregg*, B. **63**, 3213 (1930).

3. Literaturübersicht

Eine vollständige Besprechung der über die Polymerisation des Isobutylens bestehenden Literatur würde weit über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen. Es wurde daher nur die Literatur, die auf die Polymerisation zu niedrigpolymeren Gliedern Bezug hat, berücksichtigt. Da auch auf diesem Gebiet eine Fülle, zum Teil sich überschneidender, zum Teil sich wiederholender und zum Teil sich lediglich ergänzender Literaturangaben bestehen, erwies sich eine Einteilung nach der Art der Polymerisation und nach der Beschaffenheit der Katalysatoren als zweckmäßig. Überdies wurden nur die grundlegenden und wichtigsten Veröffentlichungen und Patentschriften angeführt.

A. Thermische Polymerisation

Gasförmige Olefine und Olefingemische lassen sich oft schon durch Erhitzen, mit Vorteil bei erhöhtem Druck, zu flüssigen Treibstoffen polymerisieren. Im allgemeinen handelt es sich bei den nach dieser Arbeitsweise erhaltenen Produkten um recht uneinheitliche Gemische, die durch Polymerisation, Pyrolyse und gleichzeitige Cyclisierungen entstanden sind.

Wagner⁷⁾ erhielt aus einem Gas, das zu 20% aus Äthylen, zu 15% aus Propylen und zu 10% aus Butylen bestand, bei 510° und 56 Atmosphären flüssige Produkte. Ein Drittel des Gases wurde dabei in ein zur Hauptsache aromatische Kohlenwasserstoffe enthaltendes Leichtöl übergeführt. Durch Erhöhung der Temperatur nahm die Ausbeute an Polymerisationsprodukten zu. Die *Universal Oil Products Co.*⁸⁾ nimmt die Polymerisation so vor, daß sie die Olefine durch ein erhitztes Rohr im Kreislauf führt, wobei dem frischen Gas stets 50—80% des umlaufenden Produktes zugeführt werden. Die Arbeitstemperatur beträgt 525°, der Druck 50 atü.

B. Polymerisation mittels elektrischer Entladungen

Bei Anwendung stiller elektrischer Entladungen in einer Olefin-Atmosphäre werden geringe Mengen an Polymerisationsprodukten

⁷⁾ Wagner, Ind. Engr. Chem. **27**, 933 (1935).

⁸⁾ Univ. Oil Prod. Co., F. P. 817493.

erhalten, die sich als Motortreibmittel verwenden lassen. Die günstigsten Spannungen liegen zwischen 12 000 und 25 000 Volt. *Prjanischnikow*⁹⁾ stellte fest, daß die erhaltenen Produkte in ihrer Zusammensetzung stark den thermischen Polymerisationsprodukten ähnlich sind. Nach *Andreiew*¹⁰⁾ unterscheiden sie sich aber von den bei der katalytischen Polymerisation erhaltenen Produkten durch einen geringeren Gehalt an olefinischen Kohlenwasserstoffen. Sie enthalten vor allem große Mengen an Aromaten und Naphthenen.

C. Katalytische Polymerisation

Von sämtlichen bis heute entwickelten und in der Technik angewandten Polymerisationsverfahren für die Olefine im allgemeinen und für Isobutylen im besondern, hat die katalytische Polymerisation die weitaus größte Bedeutung erlangt. Neben den oberflächenaktiven Stoffen und gewissen Absorptionsmitteln, wie Kieselgur, Bimsstein, Aktiv-Kohle, Bentoniten und Aluminiumoxyd, haben hauptsächlich saure Katalysatoren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, saure Salze, ferner Metalle, Metallhalogenide und Gemische der erwähnten Stoffe und Stoffgruppen, Eingang in die Technik gefunden.

a) Schwefelsäure.

*Butlerow*¹¹⁾ polymerisierte Isobutylen mit 50proz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck. Er erhielt hohe Ausbeuten an dimerem Produkt. Nach *Lebedew* und *Kobliansky*¹²⁾ die mit 60proz. Schwefelsäure arbeiteten, bestand das Polymerisationsprodukt aus 1% dimerem, 90% trimerem und 9% höherpolymerem Isobutylen. Arbeitet man bei Temperaturen von 100—110° mit 50—60proz. Schwefelsäure, so soll ein Gemisch erhalten werden, das 80% Dimeres und 20% Trimeres enthält¹³⁾ 14). Die Ausbeuten an Polymerisaten sollen nicht hoch sein, bei Tempe-

⁹⁾ *Prjanischnikow*, B. **61**, 1358 (1928).

¹⁰⁾ *Andreiew*, Bl. Acad. Sci. URSS. 1039 (1938).

¹¹⁾ *Butlerow*, A. **189**, 48 (1877).

¹²⁾ *Lebedew* und *Kobliansky*, B. **63**, 103 (1930).

¹³⁾ *I. G. Farbenindustrie A.-G.*, E. P. 322102 (1928).

¹⁴⁾ *N. V. Bataafsche Petr. Mij.*, F. P. 810155 (1936).

raturen zwischen 150—250° setzen sich 23% des Isobutylens um. Die *Standard Oil Dev. Co.* und die *I. G. Farbenindustrie A.-G.*¹⁵⁾ haben ein Verfahren ausgearbeitet, nach dem sie Isobutylene in 50—60proz. Schwefelsäure lösen und die entstandene Lösung in weniger als einer Minute auf 90—120° erhitzen. Sie erhalten ein Produkt, das zu 60—75% aus dimerem Isobutylene besteht.

b) Phosphorsäure und saure Phosphate.

Weitaus die Mehrzahl aller Verfahren arbeiten mit Phosphorsäure als Katalysator. Dabei kann die Phosphorsäure in ihrer Ortho-, Meta- oder Pyro-Form, als Phosphorpentoxyd oder in der Form ihrer sauren Salze zur Anwendung gelangen. Die Säuren und Salze können dabei in freier Form oder auf bestimmte Träger niedergeschlagen als Katalysatoren wirken.

Ipatieff und *Corson*¹⁶⁾ polymerisierten die Olefine mit 3 und 4 Kohlenstoff-Atomen mittels 100proz. Ortho-Phosphorsäure bei 200° und erhielten Polymere, die sich als ein Gemisch von Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa- und Heptameren bestimmen ließen. Die gleichen Autoren¹⁷⁾ haben Olefine, vor allem Äthylen, mittels eines auf Kieselsäureträgern niedergeschlagenen Phosphorsäurekontaktes zu klopfesten Benzin polymerisiert. *Ipatieff* und *Schaad*¹⁸⁾ verwendeten einen Phosphorsäurekontakt, den man durch Mischen von Tetra-Phosphorsäure mit einem kieselsäurehaltigen Stoff, insbesondere Kieselgur, und nachfolgendem Calcinieren der Mischung erhielt. In Gegenwart dieses Kontaktes erfolgte die Polymerisation der Isobutylene enthaltenden Spaltgase bei Temperaturen zwischen 135 und 260° und Drucken von 7 bis 52 atü.

Mit Phosphorsäure auf Bimsstein erhielt *Desparmet*¹⁹⁾ hauptsächlich dimere und tetramere Produkte. Ebenso gelang es *Otsuka*²⁰⁾, bei Anwendung eines auf Bimsstein niedergeschlagenen Phos-

¹⁵⁾ *Standard Oil Dev. Co.* und *I. G. Farbenindustrie A.-G.*, Pat. Ann. A. P. 54 90 L.

¹⁶⁾ *Ipatieff* und *Corson*, Ind. Engr. Chem. **27**, 1069 (1935).

¹⁷⁾ *Ipatieff* und *Corson*, Ind. Engr. Chem. **28**, 860 (1936).

¹⁸⁾ *Ipatieff* und *Schaad*, A. P. 2157208.

¹⁹⁾ *Desparmet*, Bl. (5) **3**, 2047 (1936).

²⁰⁾ *Otsuka*, J. Soc. chem. Ind. Jap. **40**, 21 B (1937).

phorsäure-Katalysators, hohe Ausbeuten an Motortreibstoffen zu erhalten.

*Dunstan*²¹⁾ verwendete Gemische von Ortho-Phosphorsäure mit Phosphaten des Kupfers und des Cadmiums im Verhältnis 1:4 und stellte ein Polymerisationsprodukt mit der Octanzahl 81 her. Ähnliche Produkte erhielt *Ipatieff*²²⁾, der mit einem Gemisch von Phosphorsäure mit Phosphaten, Chloriden und Sulfaten des Aluminiums, Zinks, Cadmiums, Magnesiums, Quecksilbers, Eisens, Kobalts und Kupfers arbeitete. Die zur Hauptsache anfallenden Produkte waren dimeres und trimeres Isobutylene.

c) Metallhalogenide.

Indem sie direkt mit Isobutylalkohol arbeiteten, erhielten *Gentil* und *Malbot*²³⁾ ein flüssiges Produkt, das zu einem Drittel aus Di-Isobutylene bestand. Dabei wurden die Alkoholdämpfe über einen Zinkchlorid-Katalysator geleitet. Diese Angaben bestätigt *Kondakow*²⁴⁾, der, vom Isobutylene ausgehend, mit demselben Katalysator Poly-Isobutylene erhielt. Eine ganze Reihe von Veröffentlichungen beschreiben Arbeiten, die mit Aluminiumchlorid²⁵⁾ ²⁶⁾ ²⁷⁾, Borfluorid²⁸⁾ ²⁹⁾, Zinntetrachlorid³⁰⁾ und Titan-tetrachlorid³¹⁾ ausgeführt wurden. Dabei wurden hauptsächlich höhere Polymerisationsprodukte, wie z. B. Schmieröle, bei tiefen Temperaturen meist hochviskose Massen erhalten.

d) Absorptionsmittel.

In vielen Fällen haben oberflächenaktive Stoffe und Absorptionsmittel eine sehr gute katalytische Wirkung für die Olefin-

²¹⁾ *Dunstan*, E. P. 460659 (1935).

²²⁾ *Ipatieff*, A. P. 2060871.

²³⁾ *Gentil* und *Malbot*, C. r. **108**, 957 (1890).

²⁴⁾ *Kondakow*, J. pr. **1896**, 442.

²⁵⁾ *Standard Oil of Calif.*, F. P. 800185 (1935).

²⁶⁾ *Standard Oil Dev. Co.*, F. P. 826993 (1937).

²⁷⁾ *Waterman* und Mitarbeiter, R. **53**, 699 (1934).

²⁸⁾ *Standard Oil Dev. Co.*, F. P. 771272 (1934).

²⁹⁾ *I. G. Farbenindustrie A.-G.*, E. P. 432196 (1934).

³⁰⁾ *I. G. Farbenindustrie A.-G.*, F. P. 740407 (1934).

³¹⁾ *I. G. Farbenindustrie A.-G.*, E. P. 401297 (1932).

polymerisation. Dies ist der Grund, warum man sie oft in reiner Form als Katalysatoren verwendet.

*Ipatieff*³²⁾ erhielt beim Überleiten von Isobutylen über Aluminiumoxyd bei 300° und 70 atü Polymerisationsprodukte mit einem Siedebereich von 23—280°. Bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck beobachteten *Lebedew* und *Kobliansky*³³⁾ eine Polymerisation über aktiviertem Floridin. Das Produkt setzte sich aus Di- bis Hepta-Isobutylen zusammen. Analoge Beobachtungen machten schon früher *Lebedew* und *Filonenko*³⁴⁾.

Mailhe und *Renaudie*³⁵⁾ gelang es, mit Silicagel als Katalysator, Öle und teerähnliche Produkte herzustellen. Durch Aktivierung des Silicagels mit Aluminiumoxyd erhielten *Waterman*, *Lendertse* und *de Kok*³⁶⁾ niedrigpolymeres Isobutylen.

Die *Pure Oil Co.*³⁷⁾ verwenden Absorptionserden, Silicagel, Aktivkohle und Bentonit und erhalten Kraftstoffe von mittlerer Octanzahl.

e) Verschiedene Katalysatoren.

Zum Schlusse seien noch einige Verfahren besprochen, die großtechnisch nicht in Anwendung, jedoch bei der Verfolgung der Polymerisationsmöglichkeiten von Interesse sind.

*Konaka*³⁸⁾ leitet Äthylen über Aluminiumoxyd- oder Silicagel-Katalysatoren, die Kupfer, Kobalt, Silber, sowie Legierungen dieser Metalle enthalten. Eine ähnliche Wirkung erzielte die *Pure Oil Co.*³⁹⁾, die Palladium- und Platinschwamm verwendete.

In allerneuester Zeit wurden von *Thomas*⁴⁰⁾ einige typische Crackkatalysatoren als Polymerisationskatalysatoren vorgeschlagen. Diese bestehen zur Hauptsache aus Aluminiumsilikat.

³²⁾ *Ipatieff*, B. **44**, 2978 (1911).

³³⁾ *Lebedew* und *Kobliansky*. B. **63**, 103 (1930).

³⁴⁾ *Lebedew* und *Filonenko*, B. **58**, 163 (1925).

³⁵⁾ *Mailhe* und *Renaudie*, C. r. **191**, 265 (1930).

³⁶⁾ *Waterman* und Mitarbeiter, R. **53**, 1153 (1934).

³⁷⁾ *Pure Oil Co.*, F. P. 786207 (1935).

³⁸⁾ *Konaka*, J. Soc. chem. Ind. Jap. **39**, 447 B (1937).

³⁹⁾ *Pure Oil Co.*, F. P. 680038 (1929).

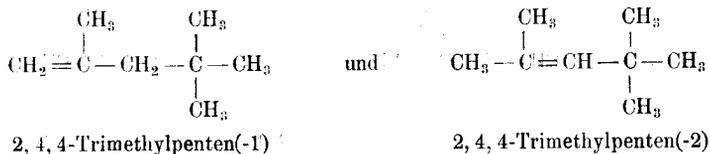
⁴⁰⁾ *Thomas*, Ind. Engn. Chem. **37**, 543 (1945).

4. Der Reaktionsmechanismus der Olefinpolymerisation

In seinem ganzen Verlaufe ist der Reaktionsmechanismus der Olefinpolymerisation noch nicht restlos abgeklärt, und er wird es auch erst dann sein, wenn es gelingt, die Polymerisation genau zu selektivieren und sie in ganz bestimmte Bahnen zu lenken, d. h. genau definierte und einheitliche Polymerisationsprodukte zu erhalten. Dadurch wird ein Erfassen bekannter Zwischenverbindungen und Endprodukte, sowie deren Bildung und deren Zerfall, deren physikalischen und chemischen Eigenschaften möglich werden, woraus sich aus energetischen und auch rein chemischen Überlegungen der Mechanismus der Polymerisation ableiten lassen wird.

a) Formale Darstellung der Polymerisation von Isobutylen

Sowohl *Butlerow*⁴¹⁾ als auch *Prelishajew*⁴²⁾ vermuteten auf Grund eines von ihnen erhaltenen Oxydationsproduktes eines aus einem Polymerisationsgemisch herausdestillierten Di-Isobutylens, daß es sich bei diesem nicht um eine einheitliche Substanz handeln könne, sondern daß ein Gemisch, aus zwei Isomeren bestehend, vorliegen müsse. Sie nahmen folgende isomeren Kohlenwasserstoffe als Komponenten des Gemisches an:



Diese Vermutungen wurden in neuerer Zeit durch *McCubbin* und *Adkins*⁴³⁾ auf Grund der von ihnen durchgeführten Ozonisierungen eines Isomerengemisches von Di-Isobutylen bestätigt. Die von den beiden Forschern erhaltenen Oxydationsprodukte waren Aceton, Essigsäure, Ameisensäure und Trimethylessigsäure.

⁴¹⁾ *Butlerow*, A. **189**, 46 (1877).

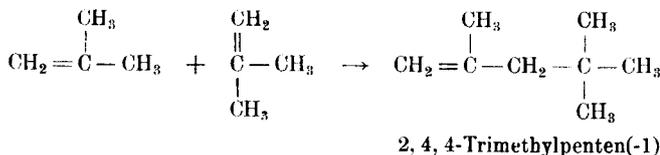
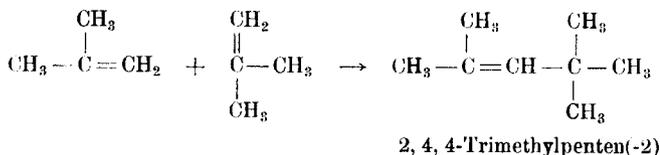
⁴²⁾ *Prelishajew*, Z. **1907**, II. 2032.

⁴³⁾ *McCubbin* und *Adkins*. Am. Soc. **52**, 2547 (1930).

Whitmore und Church⁴⁴⁾ zerlegten technisches Di-Isobutylene durch sorgfältige Destillation in zwei Komponenten. Durch nachfolgende Ozonisierung jeder einzelnen Komponente gelang es ihnen, für jede Fraktion die Oxydationsprodukte zu erhalten und auf diese Weise die beiden Komponenten zu charakterisieren. Das niedrigsiedende Isomere ergab Formaldehyd, Methyl-pentyl-keton, Spuren von tertiärem Buttersäureacetat, jedoch kein Aceton. Der höher siedende Kohlenwasserstoff lieferte bei seiner Ozonisierung Aceton, Trimethylacetaldehyd, Trimethylacetessigsäure, hingegen kein Formaldehyd.

Durch alle diese Untersuchungen wurde der Beweis erbracht, daß zwei isomere Kohlenwasserstoffe vorliegen, die sich formal durch eine verschiedene Lage der Doppelbindung unterscheiden. Dabei stellt das niedrigsiedende Isomere das 2, 4, 4-Trimethylpenten(-1), das höhersiedende das 2, 4, 4-Trimethylpenten(-2) dar.

Für die Polymerisation zum dimeren Produkt läßt sich demnach folgendes Formelschema aufstellen:



Die Verhältnisse bei der Bildung von trimeren und höher polymeren Produkten liegen ähnlich, nur daß mit zunehmendem Polymerisationsgrad die Möglichkeit zu immer größer werdenden Isomerenzahlen besteht.

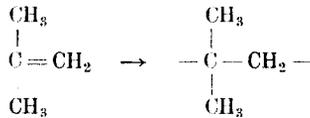
Die Polymerisation, als abgeschlossene chemische Reaktion betrachtet, zerfällt nach Staudinger^{45) 46)} in drei Teilvorgänge.

⁴⁴⁾ Whitmore und Church, Am. Soc. **54**, 3710 (1932).

⁴⁵⁾ Staudinger, B. **53**, 1073 (1920).

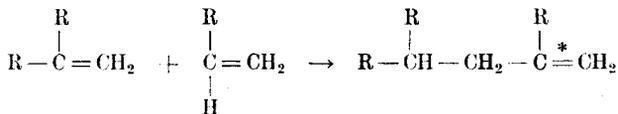
⁴⁶⁾ Staudinger, B. **59**, 3022 (1926).

a) Der Primärakt. Unter Energieaufnahme geht eine Radikalbildung vor sich. Beim Isobutylen kann dies folgendermaßen dargestellt werden:



Um das Olefinmolekül in diesen angeregten Zustand zu versetzen, kommen nach *Schulz, Dinglinger* und *Husemann*⁴⁷⁾ verschiedene Möglichkeiten in Frage. Das Monomere kann sowohl durch Interferenz innerer Schwingungen, als auch durch den Stoß des Nachbarmoleküls in eine energiereichere Form übergeführt werden. *Flory*⁴⁸⁾ nimmt neuerdings einen radikalartigen Zerfall des monomeren Moleküls unter gleichzeitiger Anregung der Nachbarmoleküle an. Allgemein scheint sich die Auffassung, daß eine Molekülanregung unter Aufnahme der Aktivierungsenergie vor sich geht, durchzusetzen. Untersuchungen, die von *Krause, Nemzow* und *Ssosskina*⁴⁹⁾ bei der Prüfung pyrogener Kondensreaktionen durchgeführt wurden, ergaben für das Isobutylen eine Aktivierungsenergie von 43 000 cal.

b) Der Wachstumsprozeß. Die Auslösung erfolgt durch den Radikalkettenmechanismus. Es bestehen darüber zwei Auffassungen. *Staudinger*⁵⁰⁾ nimmt als Zwischenstufe freie Radikale an, während *Breitenbach*⁵¹⁾ das Wachstum der Kette so formuliert, daß der aktivierte Zustand der Doppelbindung aufrechterhalten wird. Dieser Zustand wird durch folgendes Schema veranschaulicht:



* bezeichnet die aktivierte Doppelbindung

47) *Schulz* und Mitarbeiter, Z. physik. Ch. **43**, 385 (1939).

48) *Flory*, Am. Soc. **59**, 241 (1937).

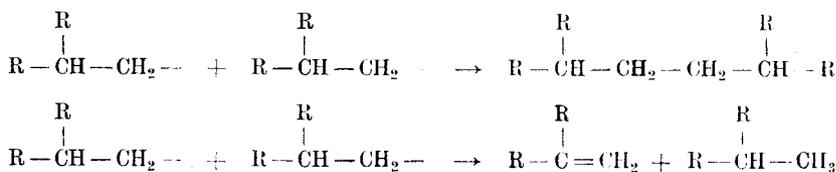
49) *Krause* und Mitarbeiter, C. r. URSS. **3**, 262 (1934).

50) *Staudinger*, Die hochmolek. org. Verb., 1932.

51) *Breitenbach*, M. **71**, 721 (1938).

Für die erste Auffassung spricht die große Reaktionsgeschwindigkeit, die Polymerisationsanregung durch freie Radikale, sowie die Tatsache, daß ein Anregungszustand kaum über 1000 Stufen aufrechterhalten wird; dagegen spricht die kleine Aktivierungsenergie. Das Wachstum geht außerordentlich rasch vor sich. Es verhält sich nicht so, daß die Kette erst allmählich wächst und daß die Reaktion, sei es infolge Mangel an Monomerem, sei es durch zunehmende Trägheit, gewissermaßen abebbt. *Staudinger* und *Frost*⁵²⁾ wiesen nach, daß der Polymerisationsgrad in vielen Fällen gleich zu Anfang seine endgültige Größe erreicht, und daß er während der ganzen Reaktionsdauer annähernd konstant bleibt. Dagegen fanden *Schulz* und *Husemann*⁵³⁾, daß er geringen Schwankungen unterworfen ist, die aber nicht durch das Wachstum, sondern durch Schwankungen der Geschwindigkeitsverhältnisse verursacht werden. Sie bestimmten die Wachstumszeit einer Kette von vielen Gliedern und erhielten Zeiten von nur wenigen Minuten. Die Geschwindigkeit der Anlagerungsreaktion übertrifft diejenige des Primärvorganges um mindestens zehn Größenordnungen.

c) **Der Kettenabbruch.** Durch die Abbruchreaktion wird die Reaktionskette unterbrochen und zugleich das Ende des neuen Makro-Moleküls stabilisiert. Der Kettenabbruch tritt vorwiegend zwischen zwei wachsenden Ketten ein, entweder durch Zusammenwachsen oder durch Wanderung eines Wasserstoff-Atoms.



Dieses Schema wird durch die Tatsache gestützt, daß bei Beschleunigung, also Vermehrung der wachsenden Ketten durch Aktivierung vieler monomerer Moleküle, der Polymerisationsgrad abnimmt. Ob eine echte Abbruchreaktion stattfindet, kann nach *Schulz*⁵⁴⁾ durch

⁵²⁾ *Staudinger* und *Frost*, B. **68**, 2351 (1935).

⁵³⁾ *Schulz* und *Husemann*, Z. physik. Ch. **34**, 187 (1936).

⁵⁴⁾ *Schulz*, Z. physik. Ch. **30**, 379 (1935).

Bestimmung der Verteilung der im Reaktionsprodukt enthaltenen Molekulargewichte entschieden werden.

Zu dieser Definition werden zwei neue Begriffe eingeführt. Die Häufigkeitsverteilungsfunktion gibt die Anzahl Mole vom Polymerisationsgrad P in Grundmol an (Fig. 1a).

$$n_P = h(P)$$

Die Massenverteilungsfunktion gibt an, wieviel Gramm vom Polymerisationsgrad P pro Gramm Reaktionsprodukt vorhanden sind (Fig. 1b).

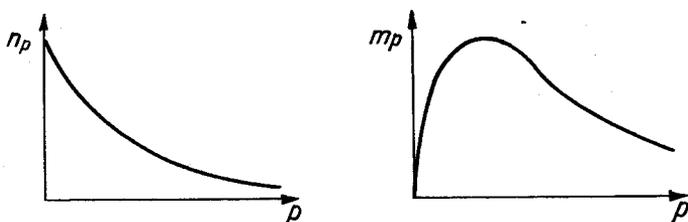


Fig. 1a und 1b. Verteilungsfunktionen im Polyisobutylene.

Die Verschiedenheit der Kurven rührt von den hochmolekularen Gliedern, die der Masse nach stärker ins Gewicht fallen, her. Die in Fig. 1a abgebildete Funktion läßt sich durch

$$n_P = \text{konst} \cdot a^P$$

ausdrücken, wobei a kleiner als 1 ist.

Die Kettenlänge wird durch das Zusammenwirken von Wachstums- und Abbruchgeschwindigkeit bestimmt. *Schulz*⁵⁴⁾ berechnet die Verteilungsfunktion aus der Wahrscheinlichkeit des Abbruchs im Verhältnis zu der des Wachstums und gelangt dabei zu der Beziehung

$$\begin{aligned} n_P &= \ln^2 a \cdot a^P \\ m_P &= P \cdot \ln^2 a \cdot a^P \end{aligned}$$

unter der Voraussetzung, daß jedes Molekül einer Reaktionskette entspricht. P ist gegeben durch

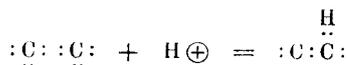
$$P = \frac{v_B}{v_C}$$

wobei v_B die Wachstumsgeschwindigkeit, v_C die Abbruchgeschwindigkeit bedeuten. Diese Gleichung hat nur Gültigkeit, wenn das Wachstum wesentlich rascher verläuft als der Abbruch. Damit ist die Möglichkeit gegeben, auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen auf das Gewichtsverhältnis zu schließen.

b) Die Polymerisation in saurem Medium

Es ist eine Erfahrungstatsache, daß die Olefinpolymerisation in saurem Medium leichter vor sich geht als in neutralem oder gar alkalischem. Außerordentlich interessant ist die Darstellung, die *Whitmore*⁵⁵⁾ über den Reaktionsmechanismus gegeben hat. Er legt seinen Ausführungen hauptsächlich die Oktett-Theorie über Valenz und Schalenauffüllung von *Kossel* und *Lewis-Langmuir* zugrunde.

Ein Säuremolekül HX lagert sich leicht an ein Olefin an. In jedem Fall ist die Anlagerung eines Wasserstoff-Ions (Protons) an das Elektronenpaar der Doppelbindung die erste Phase:



Bei diesem Vorgang verbleibt ein Kohlenstoff-Atom mit nur 6 Elektronen. Daher ist es positiv geladen und vermag Veränderungen einzugehen, die für ein Molekül, das ein Atom mit zu wenig Elektronen besitzt, charakteristisch sind. Diese Auffassung ist von *Whitmore*⁵⁶⁾ schon früher vertreten worden.

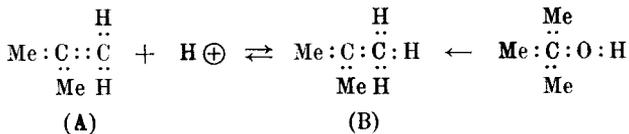
Bei diesem Zustand des Moleküls ist eine Vereinigung mit einem negativen Ion X^- , dessen Elektronen die Achterschale auffüllen, denkbar. Formal ergibt sich also eine einfache Addition von HX. Es kann auch eine Umkehrung des Vorganges eintreten, indem ein oder auch das gleiche Proton abgespalten wird. Dabei entsteht wieder das gleiche oder ein neues Olefin. Eine Neugliederung des Kohlenstoffgerüsts durch Protonenverlust, unter Bildung eines neuen Olefins, wäre eine dritte Möglichkeit, und schließlich bleibt noch die Polymerisation. Diese erfolgt in gleicher Weise, wie sich

⁵⁵⁾ *Whitmore*, Ind. Engn. Chem. **26**, 94 (1934).

⁵⁶⁾ *Whitmore*, Am. Soc. **54**, 3276 (1932).

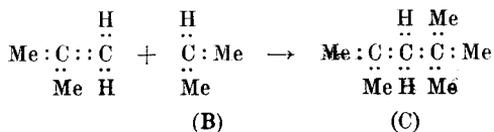
das Proton an das Olefinmolekül angelagert hat, indem sich ein positives organisches Radikal an ein anderes Olefinmolekül anlagert. Die Verbindung stellt ein größeres positives Radikal dar, welches imstande ist, die oben angeführten Veränderungen, einschließlich einer weiteren Polymerisation, einzugehen. Dies erfolgt auf zwei Arten: Das größere, positiv geladene Bruchstück lagert ein Olefinmolekül an, oder spaltet ein Proton ab, um ein neues, höheres Olefin zu bilden, das wiederum befähigt ist, ein positives Radikal zu binden. Dieser Prozeß kann sich wiederholen, bis große, träge Verbindungen erhalten werden. Diese beschriebenen Theorien stimmen mit den beobachteten Tatsachen überein, und der Mechanismus der Polymerisation soll anhand des Isobutylens näher beschrieben werden.

Die Anlagerung eines Wasserstoff-Ions an Isobutylene (A) gibt eine positiv geladene tertiäre Butylgruppe (B):



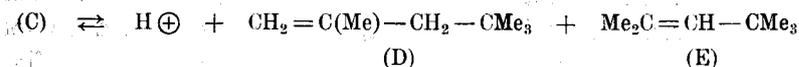
Dasselbe Produkt erhält man auch durch Behandeln von tertiärem Butylalkohol mit Säuren.

Auf gleiche Weise, wie ein positives Ion angelagert wird, kann die positive tertiäre Butylgruppe (B) Isobutylene (A) anlagern, um ein Zwischenprodukt (C) zu geben:



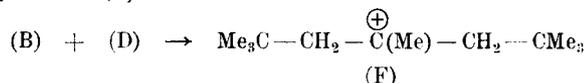
Das Kohlenstoff-Atom mit 6 Elektronen in der positiven tertiären Butylgruppe verbindet sich mit dem äußern Elektronenpaar des Isobutylens, um auf diese Weise das zentrale Kohlenstoff-Atom des Isobutylens mit 6 Elektronen zurückzulassen. Daher ist das Produkt (C) positiv geladen. Sein Kohlenstoff-Atom mit 6 Elektronen ist befähigt, ein Elektronenpaar, sei es von einer benach-

barten Methylgruppe, oder von der benachbarten Methylengruppe zu übernehmen, um ein Proton freizusetzen und eine Doppelbindung zu bilden:

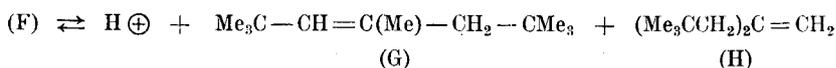


Wichtig ist, daß die auf diese Weise wiedergewonnenen Wasserstoff-Ionen sich an anwesende Olefin-Moleküle anlagern, um den Kreislauf aufrecht zu erhalten. Daher wird der Prozeß durch jede Wasserstoff-Ionen abgebende Substanz katalytisch beeinflusst.

Bei dem vorliegenden Reaktionsstand enthält die Mischung 3 Olefine; Isobutylene (A) und die beiden isomeren Di-Isobutylene (D und E), sowie die positive tertiäre Butylgruppe (B), die positive Gruppe (C) und positive Wasserstoff-Ionen. Die Polymerisation könnte durch Anlagerung einer der drei positiven Gruppen an ein Olefin fortgesetzt werden. So verbindet sich eine tertiäre Butylgruppe (B) mit 2, 4, 4-Trimethylpenten(-1) (D) und bildet das Zwischenprodukt (F):



Das Kohlenstoff-Atom mit 6 Elektronen ist mit \oplus bezeichnet. Diese unbeständige Gruppe kann durch Abgabe eines Protons von einer benachbarten Methylengruppe, oder von der benachbarten Methylgruppe stabilisiert werden.

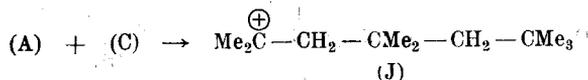


Es wurde gefunden, daß Tri-Isobutylene 2, 2, 4, 6, 6-Pentamethylhepten(-3) (G) und unsymmetrisches Di-Neopentyläthylen (H) enthält.

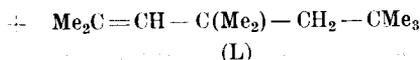
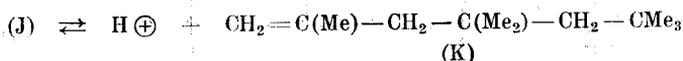
Die Anlagerung einer tertiären Butylgruppe (B) an 2, 4, 4-Trimethylpenten(-2) (E) würde zwei tertiäre Butylgruppen an ein Kohlenstoff-Atom eines tetrasubstituierten Äthylens setzen. Dieses Produkt kann in keiner Tri-Isobutylene-Fraktion festgestellt werden⁵⁷⁾.

⁵⁷⁾ *McCubbin*, Am. Soc. **53**, 356 (1931).

Die positive Gruppe (C), die zu den zwei Di-Isobutylenen führt, lagert sich auch an Isobutylen an und bildet das Zwischenprodukt (J):

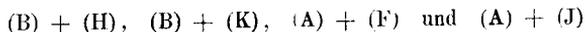


Diese Verbindung gibt auf zwei Arten ein Proton ab:



Daraus ergibt sich, daß Tri-Isobutylen 2, 4, 4, 6, 6-Pentamethylhepten(-1) (K) und 2, 4, 4, 6, 6-Pentamethylhepten(-2) (L) enthält.

Verfolgt man die Bildung des Tetra-Isobutylens weiter, kann angenommen werden, daß das nicht aufgeklärte Gemisch folgende Kombinationen enthält:



Die weniger wahrscheinliche Verbindung von (C) + (D) würde die gleichen Produkte geben wie (B) + (K).

*Ipatieff*⁵⁸⁾ erklärt die katalytische Wirkung der Phosphorsäure mit einer Esterbildung des Olefins. Diese Theorie unterscheidet sich von den früher aufgestellten dadurch, daß ein genau definiertes Zwischenprodukt angenommen und nachgewiesen wird.

Die Estermoleküle, die sich mit Phosphorsäure schon bei niederen Temperaturen bilden, reagieren miteinander unter Bildung von Polymeren und einer Rückbildung von Phosphorsäure. Der Vorgang konnte bewiesen werden durch Isolierung der Ester und nachträgliche Zersetzung derselben. Der aus zwei Einzelreaktionen sich zusammensetzende Polymerisationsprozeß kann bei höherer Temperatur nur als ein einzelner Vorgang beobachtet werden, da bei diesen Bedingungen die Lebensdauer der Ester außerordentlich kurz ist^{59) 60) 61)}.

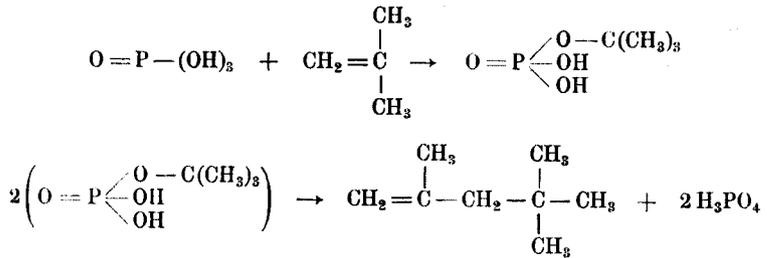
⁵⁸⁾ *Ipatieff*, Ind. Engn. Chem. **27**, 1067 (1935).

⁵⁹⁾ *Ipatieff*, B. **36**, 1990 (1903).

⁶⁰⁾ *Ipatieff* und Mitarbeiter, Am. Soc. **56**, 2696 (1934).

⁶¹⁾ *Pines*, Am. Soc. **55**, 3892 (1932).

Die Bildung und der Zerfall des Esters wird folgendermaßen formuliert:



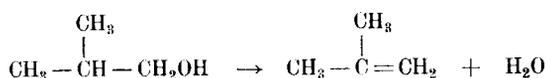
Auch bei dieser Formulierung ließe sich, solange es die energetischen Verhältnisse zulassen, die Bildung höherer Polymerisate verfolgen.

Experimenteller Teil

1. Die Herstellung von Isobutylen

Isobutylen, das Ausgangsprodukt für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Polymerisationsversuche, ist ein farbloses, unangenehm leuchtgasartig riechendes Gas mit einem Siedepunkt von -6° . Im Laboratorium wird das Olefin durch Dehydratation des Isobutylalkohols hergestellt. Isobutylalkohol stellt ein leicht erhältliches Produkt dar, da es bei der Methanolsynthese als Nebenprodukt anfällt. Die Ausbeute an Isobutylalkohol kann gesteigert werden, wenn dem zur Methanol-Synthese verwendeten Katalysator kleine Mengen an Alkali zugefügt werden.

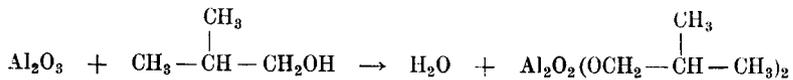
Die Dehydratation des Alkohols wird mit Vorteil über Aluminiumoxyd als Katalysator durchgeführt und verläuft in ihrer Gesamtheit nach folgendem Schema:



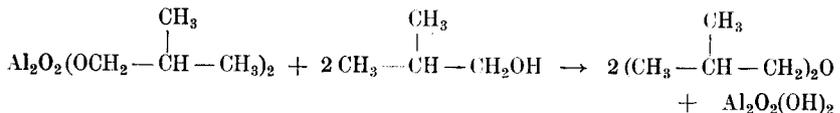
Nach *Sabatier* und *Senderens*⁶²⁾ verläuft die Dehydratation nicht in einer Stufe direkt vom Alkohol zum Olefin. Als Zwischenstufe kann, vorwiegend bei tiefen Temperaturen, eine primäre Ätherbildung festgestellt werden. Bei höheren Temperaturen wird der Äther fast augenblicklich in das Olefin und Wasser weitergespalten, so daß das Zwischenprodukt nicht festgehalten werden kann. Die Wirkungsweise des Aluminiumoxydes erklärt sich dadurch, daß

⁶²⁾ *Sabatier*, Die Katalyse, S. 48.

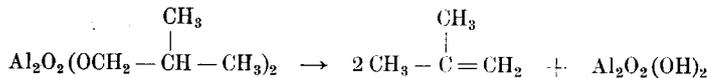
dieses als Anhydrid aufgefaßt werden kann, welches mit dem Alkohol Ester folgender Struktur bildet:



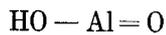
Mit zwei Molekülen Alkohol reagieren diese Ester weiter unter Bildung von Di-Isobutyläther:



Bei erhöhter Temperatur kann sich auch direkt Isobutylene bilden:



Beiden Prozessen schließt sich die unmittelbar folgende Wasserabspaltung aus dem Aluminiumoxyd-Hydrat an. Nach *Ipatieff*⁶³ bildet ein Aluminiumoxyd-Hydrat von der Formel



den wirksamen Katalysator. Die Dehydrations-Reaktion verläuft analog der oben beschriebenen.

Der Aluminiumoxyd-Katalysator.

Auf die Herstellung des Aluminiumoxyd-Katalysators ist größte Sorgfalt zu verwenden, da nur ein sehr aktives Aluminiumoxyd imstande ist, die Dehydratation befriedigend zu lenken.

In 1510 ccm siedende Natronlauge von 40° Bé werden 1000 g Aluminiumhydroxyd in kleinen Portionen eingetragen und gelöst. Nach Erkalten wird die Lösung auf 35° Bé (spez. Gewicht 1,32) verdünnt. Unter Rühren wird nun Kohlendioxyd eingeleitet. Die Temperatur soll dabei 40° nicht übersteigen. Nach 48 Stunden läßt man das Aluminiumhydroxyd sich absetzen und wäscht den Niederschlag durch 12—15maliges Dekantieren. Darauf wird der voluminöse Niederschlag abgenutscht und in der Presse weitgehend

⁶³) *Ipatieff*, Catalytic Reactions, S. 552.

getrocknet. Die Preßkuchen werden zerkleinert und die Würfel bei 120° während 4 Stunden vollständig entwässert.

Apparatur.

Die Dehydratisierung des Isobutylalcohols wurde in der auf Seite 30 skizzierten Apparatur durchgeführt.

Man ließ den Alkohol, der einen Siedepunkt von 108° besitzt, aus dem Vorratsgefäß in einen Rundkolben zutropfen, der in einem Ölbad auf 120° erhitzt wurde und den man, um ein stoßweises Verdampfen des Alkohols zu verhindern, mit Quarzsand beschickt hatte. Die Alkoholdämpfe gelangten in das mit Aluminiumoxyd gefüllte Reaktionsrohr, wo die Dehydratisierung vor sich ging. Der entstehende Wasserdampf wurde kondensiert und in einer Vorlage abgeschieden, während das Isobutylen in einen Gasometer geleitet wurde.

Die Reaktion ging bei 430° vor sich und lieferte ein für die Polymerisation genügend reines Gas. Nach *Ipatieff*⁶⁴⁾ soll 100% reines Isobutylen erhalten werden, was auch von *Pines*⁶⁵⁾ bestätigt wurde.

Zur Kontrolle unterwarf man einige Durchschnittsproben einer Gasanalyse und erhielt dabei die in untenstehender Tabelle 1 angegebenen Werte.

Tabelle 1. Gasanalysen des Isobutylens.

Olefine %	CO ₂ %	H ₂ %	Gesättigte Kohlen- wasserstoffe %	Rest %
96,8	0,4	1,1	1,3	0,4
95,9	0,7	1,5	1,2	0,7
96,3	0,8	1,0	0,9	1,0

Wie spätere Versuche zeigten, hatten geringe Mengen an Kohlendioxyd, Wasserstoff und gesättigten Kohlenwasserstoffen keinen nachteiligen Einfluß auf die Polymerisation und eine weitergehende Reinigung des Isobutylens erübrigte sich.

Im Verlaufe der Olefinherstellung erwies sich, daß die Aus-

⁶⁴⁾ *Ipatieff*, B. **36**, 1998 (1903).

⁶⁵⁾ *Pines*, Am. Soc. **55**, 3892 (1933).

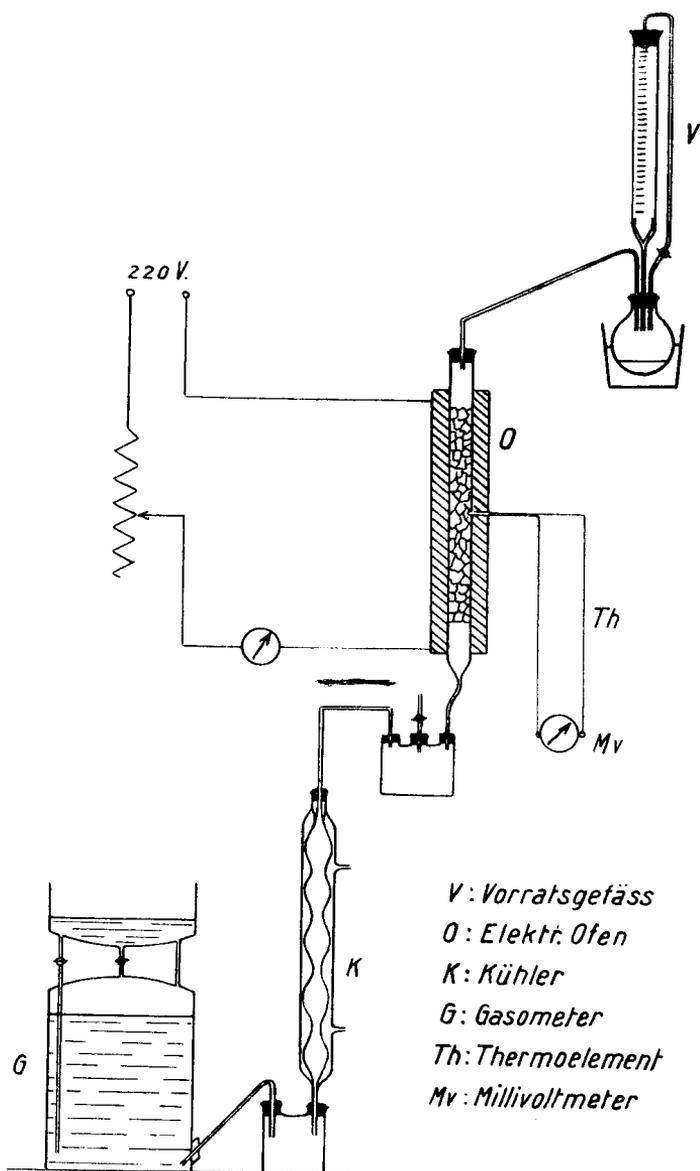


Fig. 2. Dehydrations-Apparatur.

beute an Isobutylen, bezogen auf den verwendeten Alkohol, außerordentlich vom Zustand des Aluminiumoxyd-Katalysators abhängig war. Bei Verwendung eines frisch bereiteten Katalysators konnten bis zu 90,5% des Alkohols umgesetzt werden. Diese Ausbeute sank bei konstanter Zutropfgeschwindigkeit des Alkohols und bei gleichbleibender Temperatur nach einiger Zeit bis auf 44% und darunter. Der durch abgeschiedenen Kohlenstoff und durch höhere Kohlenwasserstoffe inaktivierte Katalysator konnte regeneriert werden, indem man bei 400° einen Luftstrom durchleitete.

2. Apparatur zur Polymerisation

Die Figur 3 zeigt die zur Polymerisation des Isobutylens verwendete Apparatur. Das Olefin führte man aus einem Gasometer über einen genau geeichten Strömungsmesser in einen mit Calciumchlorid beschickten Trockenturm. Von dort gelangten die Gase in das in einem elektrischen Ofen stehende, mit Katalysatormasse gefüllte Reaktionsrohr. Die entstandenen Polymerisationsprodukte wurden kondensiert und in einer Vorlage aufgefangen, während man das unverändert durchströmende Isobutylen in einem in einer Kühlmischung stehenden Gefäß auffing.

3. Analysenmethoden

Da es sich bei den erhaltenen Produkten um ein Gemisch von verschiedenen Polymerisaten und Isomeren handelt, mußte eine Analysenmethode gefunden werden, die gestattete, die einzelnen Komponenten quantitativ zu erfassen.

Für die vorliegende Arbeit war es lediglich von Bedeutung, die Mengen des monomeren, im Polymerisationsgemisch gelösten Isobutylens, die des Di-Isobutylens und des Tri-Isobutylens zu kennen. Die höheren Polymerisationsprodukte wurden gesamthaft als höher polymerisiertes Isobutylen behandelt.

In Tabelle 2 sind die physikalischen Daten der einzelnen Polymeren^{66) 67)} zusammengestellt, wobei zu beachten ist, daß sich die

⁶⁶⁾ *Lebedew und Kobliansky*, B. **63**, 103 (1930).

⁶⁷⁾ *Waterman und Mitarbeiter*, R. **53**, 1151 (1934).

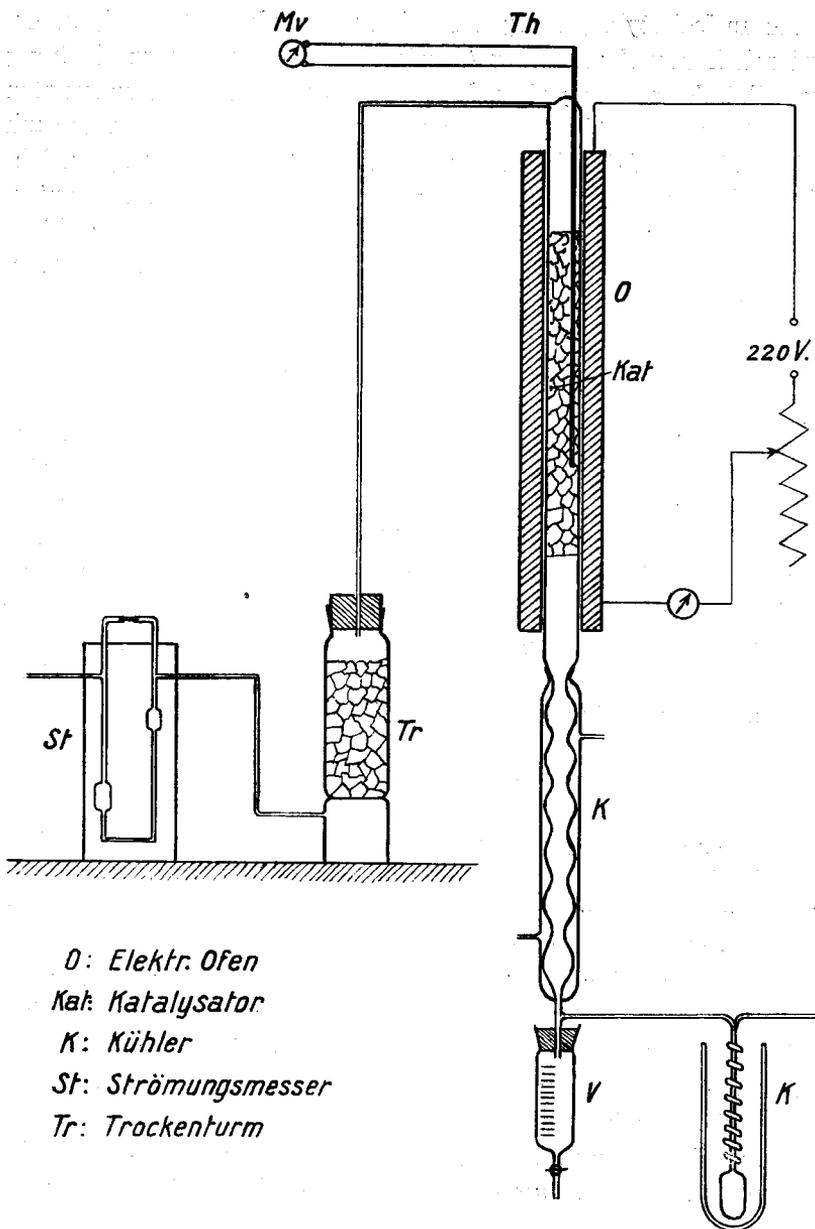


Fig. 3. Polymerisations-Apparatur.

angegebenen Werte auf das für die betreffende Polymerisationsstufe bestehende Isomerengemisch beziehen.

Tabelle 2. Physikalische Daten des polymeren Isobutylen.

Produkt	Siedepunkt Kp ₇₆₀	Brechungsindex n _D 20	Dichte D ₂₀
Di-Isobutylen	101 — 104°	1,4142	0,7212
Tri-Isobutylen	177,5 — 179°	1,4306	0,7648
Tetra-Isobutylen	106° 7 mm	1,4482	0,7994
Penta-Isobutylen	148° 7 mm	1,4601	0,8228
Hexa-Isobutylen	158 — 161° 2 mm	1,4684	0,8461
Hepta-Isobutylen	182 — 186° 2 mm	1,4739	0,8508

a) Destillation der Reaktionsprodukte.

Als Destillationsgefäß erwies sich ein Destillierkolben mit Widmer-Kolonnen als sehr brauchbar. Bei der Destillation entwich zuerst das in der flüssigen Phase gelöste Isobutylen, das in einem Kondensgefäß aufgefangen wurde. Die Hauptmenge destillierte zwischen 95—120° über. Diese Fraktion enthielt das Di-Isobutylen. Die trimeres Isobutylen enthaltende Fraktion wurde zwischen 160—178° aufgefangen. Eine geringe Menge, die zwischen 120—160° überdestillierte, bestand aus einem Gemisch von di- und trimerem Isobutylen. Der Rückstand, eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit setzte sich aus höheren Polymerisaten zusammen.

Der Siedeverlauf eines Polymerisationsproduktes von 20 g ist in Figur 4 dargestellt. Daraus war ersichtlich, daß das Produkt sehr viele Polymerisationsstufen enthielt, da zwischen den einzelnen Fraktionen keine ganz scharfe Trennung zu erreichen war. Um die Siedekurve auswerten zu können, mußten die Siedekurven genau definierter Gemische der beiden Hauptfraktionen aufgenommen werden. Dazu wurden verschiedene Gemische aus der Fraktion 95—120° (Fraktion I) und aus der Fraktion 165—178° (Fraktion II) hergestellt. Das Verhältnis der beiden Fraktionen wurde variiert und war 3:1, 1:1 und 1:3. Es gelangten jeweils 20 g des Gemisches zur Destillation. Die Tabellen 3—5 und die Figur 5 zeigen den Siedeverlauf.

Tabelle 3. Siedeverlauf eines Gemisches der Fraktionen I und II im Verhältnis 1:1.

Siedepunkt Kp ₇₃₀	Destillat g	Brechungsindex n _{D 20}
100—102°	0,68	1,4101
102—103°	2,41	1,4116
103—104°	3,71	1,4124
104—105°	4,56	1,4181
105—110°	6,34	1,4200
110—115°	7,22	1,4209
115—120°	7,35	1,4235
120—155°	7,77	1,4286
155—165°	8,35	1,4299
165—175°	14,02	1,4304
175—178°	15,72	1,4315

Tabelle 4. Siedeverlauf eines Gemisches der Fraktionen I und II im Verhältnis 3:1.

Siedepunkt Kp ₇₃₀	Destillat g	Brechungsindex n _{D 20}
99—104°	4,03	1,4089
104—105°	8,06	1,4162
105—108°	9,76	1,4201
108—113°	10,51	1,4213
113—120°	10,86	1,4229
120—140°	11,26	1,4291
140—160°	11,44	1,4300
160—175°	14,65	1,4307
175—176°	15,40	1,4318

Tabelle 5. Siedeverlauf eines Gemisches der Fraktionen I und II im Verhältnis 1:3.

Siedepunkt Kp ₇₃₀	Destillat g	Brechungsindex n _{D 20}
99—103°	2,24	1,4090
103—107°	2,73	1,4136
107—111°	3,42	1,4164
111—135°	3,65	1,4225
135—160°	4,52	1,4284
160—165°	5,10	1,4288
165—170°	6,85	1,4302
170—175°	13,43	1,4310
175—176°	15,18	1,4312
176—178°	16,46	1,4335

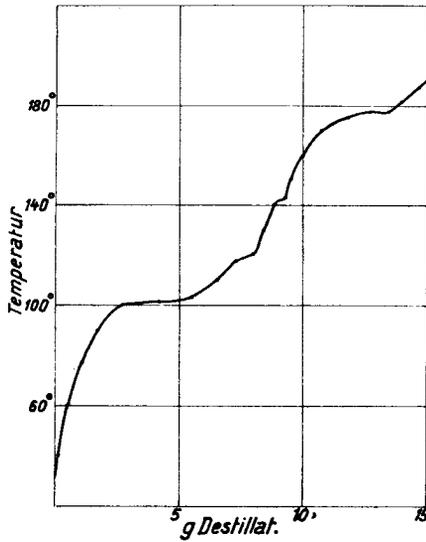


Fig. 4. Destillationskurve eines Polymerisationsproduktes.

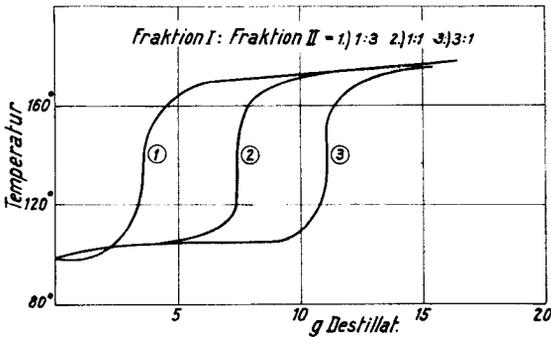


Fig. 5. Destillationskurven bekannter Gemische.

Aus diesen Siedekurven, die lediglich zueinander verschoben erscheinen, ist ersichtlich, daß auch bei Gemischen reiner Fraktionen keine ganz scharfe Trennung erhalten wird. Diese Erscheinungen können durch die Beeinflussung der Dampfdrucke der einzelnen Komponenten erklärt werden.

Ein Vergleich zwischen den Siedekurven reiner Substanzgemische und der Siedekurve eines Polymerisationsproduktes zeigt

eine befriedigende Übereinstimmung, wenn man berücksichtigt, daß bei der Aufnahme der Siedekurve eines ungereinigten Polymerisates die erhaltenen Werte durch gelöstes Mono-Isobutylene und durch die höheren Polymeren verschoben und verzerrt erscheinen.

Trennung der isomeren Di-Isobutylene.

Technisch ist die Trennung der Isomeren nicht interessant, da die Hydrierung der beiden Di-Isobutylene dasselbe Produkt, nämlich Isooctan liefert.

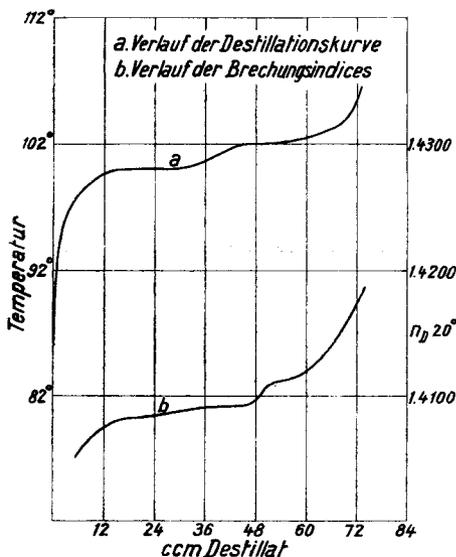


Fig. 6. Destillation von techn. Di-Isobutylene.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Trennung nur einmal durchgeführt, um das Verhältnis der beiden isomeren Kohlenwasserstoffe zu untersuchen. Die Polymerisation wurde mit einem Ortho-Phosphorsäure-Katalysator durchgeführt, wie er später beschrieben werden wird.

Mit der Widmer-Kolonnen gelang es nicht, die Isomeren zu trennen, weshalb die Destillation in einer Stedman-Kolonnen⁶⁸⁾ ausgeführt wurde.

⁶⁸⁾ Bragg. Ind. Engn. Chem. 11, 283 (1939), Anal. Ed.

100 ccm technisches Di-Isobutylene (Sdp. 95—110°) wurden destilliert. In Tabelle 6 und Figur 6 finden sich die erhaltenen Werte aufgetragen.

Tabelle 6. Destillation von technischem Di-Isobutylene.

Destillat ccm	Siedepunkt Kp ₇₃₀	Brechungsindex n _{D20}
5	86—98°	1,4050
15	98—100°	1,4080
20	100°	1,4082
25	100°	1,4084
35	100—101°	1,4090
45	101—102°	1,4092
50	102°	1,4105
60	102—103°	1,4120
65	102—103°	1,4138
70	103—104°	1,4158

Aus diesen Werten zeigt sich, daß die beiden Isomeren zu ungefähr gleichen Verhältnissen gebildet werden. *Fenske, Quiggle* und *Tongberg*⁶⁹⁾ führten als erste die Trennung des Isomerengemisches in einer Spezialkolonne durch und legten die physikalischen Konstanten der Zwischenfraktionen fest.

b) Bestimmung von Refraktion und Dichte.

Zur Kontrolle der einzelnen bei der Destillation und der Aufarbeitung des Polymerisates erhaltenen Fraktionen wurden die Brechungsindices (n_D) mit Hilfe eines Refraktometers gemessen. Die Angabe des Brechungsindex erfolgt stets auf 20° umgerechnet.

Die Bestimmung der Dichte erfolgte in einem Pyknometer.

4. Festlegung der optimalen Versuchsbedingungen

A. Einfluß der Temperatur auf die Polymerisation

Um die Reaktionsbedingungen und den Reaktionsverlauf der Polymerisation frei von sich überlagernden Nebenerscheinungen

⁶⁹⁾ *Fenske* und Mitarbeiter, Ind. Engn. Chem. **24**, 408 (1932).

untersuchen zu können, wurde ein einfacher saurer Katalysator verwendet.

Herstellung des Katalysators.

90 g Bimsstein von 2—3 mm Körnung wurden während 20 Minuten mit konzentrierter Salpetersäure bei 60° behandelt. Nachdem gründlich mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank getrocknet worden war, wurden 30 g Ortho-Phosphorsäure von 84% zugegeben und das Gemisch während 2 Stunden intensiv geschüttelt. Die Konzentrierung der Säure erfolgte während weiteren 2 Stunden bei einer Temperatur von 120°. Eine wesentliche Temperaturerhöhung muß vermieden werden, da sich Ortho-Phosphorsäure unter Wasserabspaltung in Pyro- und weiter in Meta-Phosphorsäure umwandelt.

Die erste Versuchsreihe sollte bei konstanter Kontaktzeit des Olefins am Katalysator die zur Bildung von niederen Polymeren am besten geeignete Temperatur ermitteln. Unter der Kontaktzeit versteht man im vorliegenden Falle das Verhältnis des Volumens der Katalysatorsäule (V_K) zum Volumen des in der Zeiteinheit durchgeleiteten Gases (V_G). Es ergibt sich daraus die Beziehung

$$t_K = \frac{V_K}{V_G}$$

Der Durchmesser des Reaktionsrohres betrug 25 mm, die Höhe der Katalysatorsäule 480 mm. Die Kontaktzeit berechnet sich nun bei 60° und einer Strömungsgeschwindigkeit des Isobutylens von 24 Stundenlitern zu

$$t_K = \frac{V_K}{V_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)} = 31,2 \text{ Sekunden}$$

Um die Kontaktzeit konstant zu halten muß mit einer Erhöhung der Temperatur eine Verminderung der Gasentnahme aus dem Gasometer erfolgen. Die Strömungsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen von 60—150° und konstanter Kontaktzeit sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7. Strömungsgeschwindigkeiten
bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur T	V ₀	V _G	Liter/Stunde l/h bei 20°
60°	6,21	6,65	24,0
70°	6,02	6,44	23,3
80°	5,88	6,30	22,7
90°	5,71	6,11	22,1
100°	5,54	5,94	21,4
110°	5,42	5,80	20,8
120°	5,27	5,64	20,3
130°	5,13	5,49	19,8
140°	5,02	5,37	19,3
150°	4,89	5,23	18,8

Tabelle 8. Polymerisation bei konstanter Kontaktzeit.

Versuch Nr.	Temperatur ° C	Vorlage g	Destillierte Polymere g	Theoretische Menge g	Polymerisate %	Gelöstes Isobutylene g	Isobutylene %
1	60	18,7	15,5	55,8	27,8	3,2	17,1
2	70	23,6	19,9	54,2	36,7	3,7	15,7
3	80	27,6	23,9	52,8	45,3	3,8	13,8
4	90	32,3	28,3	51,4	55,1	4,0	14,1
5	100	33,8	29,7	49,8	59,6	4,1	12,1
6	110	32,6	29,2	48,4	60,2	3,4	10,4
7	120	32,9	29,8	47,2	63,2	3,1	9,4
8	130	32,7	29,5	46,1	64,1	3,2	9,8
9	140	30,7	28,6	44,9	63,8	2,1	7,3
10	150	30,5	28,5	43,7	65,2	2,0	6,6

Di-Isobutylene g	Brechungs- index n _D 20	Di-Isobutylene %	Tri-Isobutylene g	Brechungs- index n _D 20	Tri-Isobutylene %	Höhere Polymere g	Höhere Polymere %
11,8	1,4088	76,1	2,8	1,4295	18,1	0,9	5,8
14,8	1,4096	74,4	3,8	1,4291	19,1	1,3	5,5
18,0	1,4101	75,5	4,3	1,4298	18,0	1,6	6,5
20,9	1,4100	73,9	5,4	1,4306	19,0	2,0	7,1
21,9	1,4103	73,7	5,7	1,4282	19,2	2,1	7,1
20,8	1,4098	71,3	6,0	1,4269	20,6	2,4	8,1
19,5	1,4107	65,3	7,1	1,4302	23,8	3,2	10,9
18,8	1,4100	63,7	7,4	1,4312	25,1	3,3	11,2
17,0	1,4108	59,4	7,3	1,4316	25,5	4,3	15,1
14,3	1,4121	50,2	8,5	1,4326	29,8	5,7	20,0

Alle Versuche wurden zwischen 60–150° durchgeführt, wobei die Versuchsdauer 60 Minuten betrug. Die dabei erhaltenen Resultate sind in Tabelle 8 und Figur 7 zusammengestellt.

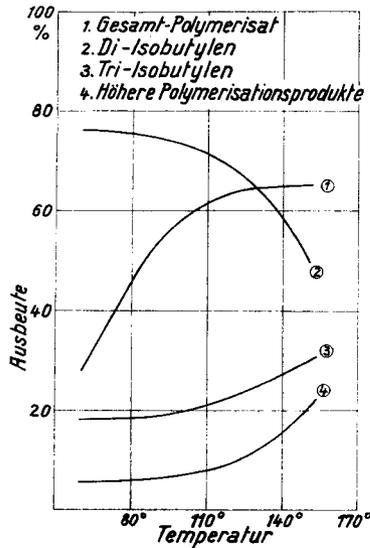


Fig. 7. Polymerisation bei konstanter Kontaktzeit.

Die Polymerisation tritt, wenn auch noch in bescheidenem Maße, schon bei 60° ein. Das Verhältnis vom Polymerisat zur eingeleiteten Menge Isobutylen steigt in zunehmendem Maße mit der Erhöhung der Temperatur, um dann wieder abzunehmen. Der Anteil an Di-Isobutylen bleibt bis 110° konstant, um dann zurückzugehen. Die Ausbeute an Tri-Isobutylen und höheren Polymeren nimmt mit steigender Temperatur zu.

Zusammenfassend läßt sich über das Verhalten des Isobutylen folgendes sagen;

Bei konstanter Kontaktzeit überwiegt bei niedriger Temperatur die Bildung des Dimeren, bei erhöhter Temperatur geht die Bildung von Di-Isobutylen zugunsten des Trimeren und höherer Polymerisate zurück.

B. Einfluß der Kontaktzeit auf die Polymerisation

Eine weitere Versuchsreihe sollte den Einfluß der Kontaktzeit auf die Bildung der verschiedenen Polymerisationsprodukte feststellen. Als Katalysator wurde die gleiche Masse wie bei den Versuchen 1—10 verwendet.

Die Arbeitstemperatur betrug 110°, da unter diesen Bedingungen bei hohen Ausbeuten an Di-Isobutylene noch eine beträchtliche Umsetzung zum Gesamtpolymerisat erreicht wurde (Tabelle 8). Gewisse Schwierigkeiten erwuchsen daraus, daß der Polymerisationsprozeß stark exotherm verläuft.

Tabelle 9. Polymerisation bei konstanter Temperatur.

Versuch Nr.	Zuleitungsgeschwindigkeit V _z 20° l/h	Zuleitungsgeschwindigkeit V _z 110° ccm/sek	Kontaktzeit Sekunden	Dauer des Versuches Minuten	Total Liter 20°	Theoretische Menge g	Vorlage g	Total Polymere g	Polymere %
11	1	0,36	652	480	8	18,6	14,7	13,5	72,8
12	4	1,45	163	120	8	18,6	12,3	11,2	60,5
13	6	2,18	108	120	12	27,9	19,2	17,4	62,3
14	12	4,36	54	90	18	41,9	28,7	25,8	61,5
15	18	6,56	36	60	18	41,9	26,0	23,2	55,1
16	24	8,72	27,2	60	24	55,8	33,5	30,3	54,2
17	30	10,9	21,7	60	30	69,9	36,0	31,2	44,7
18	36	13,1	18,0	60	36	83,9	36,1	31,1	37,2
19	42	15,3	15,4	30	21	48,9	20,4	17,8	36,4
20	48	17,4	13,6	30	24	55,8	18,0	14,5	26,1
21	60	21,8	10,8	30	30	69,9	18,7	14,9	21,3
22	72	26,2	9,0	30	36	83,9	21,3	16,5	19,7

Gelöstes Isobutylene g	Gelöstes Isobutylene %	Di-Isobutylene g	Brechungsindex n _D 20	Di-Isobutylene %	Tri-Isobutylene g	Brechungsindex n _D 20	Tri-Isobutylene %	Höhere Polymere g	Höhere Polymere %
1,2	8,2	6,6	1,4106	48,9	5,6	1,4311	41,4	1,3	9,7
1,1	8,9	5,9	1,4106	52,7	4,3	1,4310	38,4	1,0	8,9
1,8	9,4	11,2	1,4099	64,3	4,9	1,4311	28,2	1,3	7,5
2,9	10,3	15,6	1,4100	60,4	8,1	1,4281	31,4	2,1	8,2
2,8	10,8	17,5	1,4103	75,4	3,7	1,4309	16,0	2,0	8,6
3,2	9,6	25,1	1,4111	82,7	4,1	1,4321	13,5	1,1	3,8
4,8	13,3	28,4	1,4106	91,2	2,3	1,4310	7,4	0,5	1,4
5,0	14,2	26,7	1,4099	85,6	3,2	1,4322	10,3	1,2	4,1
2,6	12,8	15,9	1,4105	89,3	1,5	1,4301	8,4	0,4	2,3
3,5	19,4	13,0	1,4100	89,7	1,2	1,4291	8,3	0,3	2,0
3,8	20,3	13,4	1,4101	90,0	1,2	1,4305	8,0	0,3	2,0
4,8	22,4	15,0	1,4094	90,9	1,3	1,4281	7,9	0,2	1,2

Aus Tabelle 9 und Figur 8, wo die bei dieser Versuchsreihe erhaltenen Resultate angegeben sind, ist folgendes ersichtlich:

Die Gesamtmenge an Polymerisationsprodukt, d. h. die insgesamt umgesetzte Menge Isobutylene nimmt mit der Verlängerung der Kontaktzeit zu. Der erreichte Höchstwert lag bei 70% der theoretisch zu erwartenden Menge an Polymerisat.

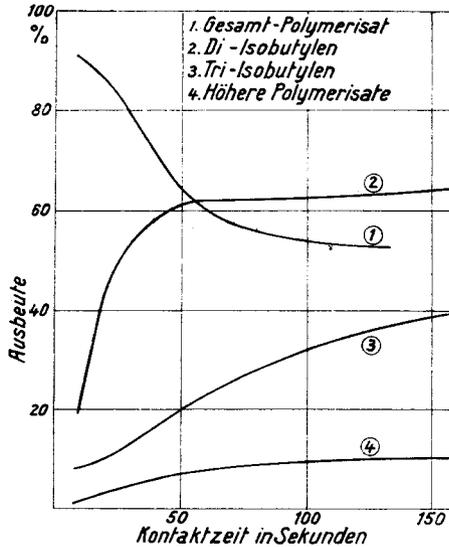


Fig. 8. Polymerisation bei konstanter Temperatur.

Durch kurze Kontaktzeiten wird die Dimerisation begünstigt. Kontaktzeiten unter 10 Sekunden ergeben einen Anteil von 90% an dimerem Produkt. Diese hohen Ausbeuten können auch bei weitergehender Verkürzung der Kontaktzeit nicht wesentlich erhöht werden.

Entsprechend der Abnahme an dimerem Polymerisationsprodukt wurde mit einer Verlängerung der Kontaktzeit die Polymerisation zu trimeren und höher polymeren Gliedern gesteigert. Der Anteil an gelöstem monomeren Isobutylene nimmt mit zunehmender Zuleitungsgeschwindigkeit zu, was als rein physikalische Erscheinung zu erklären ist.

Betrachtet man diese Ergebnisse zusammenhängend, so gestatten sie den Schluß zu ziehen, daß es sich bei der Polymerisation

von Isobutylen in der Gasphase um eine fortschreitende Polymerisation handelt. Bleibt das neu gebildete Di-Isobutylen länger mit dem Katalysator in Berührung, erfährt es eine weitere Aktivierung. Sofort lagern sich ein oder mehrere Moleküle Isobutylen an und es bildet sich eine verlängerte Kette, d. h. ein höher polymerisiertes Produkt. Daß diese Kette auch bei sehr langer Kontaktzeit nicht wesentlich verlängert wird, ist aus den Werten, die Tabelle 9 zeigt, ersichtlich. Das Endprodukt setzt sich aus 40% Di-Isobutylen, 40% Tri-Isobutylen und 20% höheren Polymeren zusammen. Diese Komponenten scheinen ein Gleichgewicht zu bilden, das von Temperatur und Kontaktzeit abhängig ist.

5. Polymerisation in Gegenwart von Katalysatoren

In den folgenden Versuchsreihen wurden verschiedene Katalysatoren auf ihre Wirksamkeit für die Isobutylen-Polymerisation geprüft. Zu Beginn dienten verschiedene Patentangaben und Literaturzitate als Grundlage bei der Wahl der einzelnen Katalysatoren, die später nach verschiedenen Richtungen hin modifiziert und abgeändert werden konnten.

Bei sämtlichen Versuchen gelangten 40 ccm Katalysatormasse zur Verwendung und die Zuleitungsgeschwindigkeit betrug 3 Liter Isobutylen in der Stunde.

Im folgenden werden die Katalysatoren und deren Herstellung beschrieben und anschließend werden die damit erhaltenen Resultate in Tabellen und graphischen Darstellungen aufgetragen, ohne daß weiter ausdrücklich darauf verwiesen wird.

A. Säure-Katalysatoren

a) Phosphorsäure.

Katalysator 1. Ortho-Phosphorsäure auf frisch bereitetem Silicagel (Amerik. Pat. Anm. P 79 608/120, 1/06).

Wasserglas von der Dichte 1,37 wurde mit destilliertem Wasser im Verhältnis 1:1 gemischt und bei 0° unter stetigem Rühren verdünnte Salzsäure (D = 1,09) zugefügt, bis das Gemisch die Wasserstoffionenkonzentration von 0,5-normaler Säure besaß, was durch

Titration einer Probe mit 0,5-normaler Natronlauge geprüft wurde. Dieses Sol, das eine gelblich-grüne Färbung aufwies, wandelte sich nach 24 Stunden in eine Gallerte um, die in Würfel von 2–3 cm Kantenlänge geschnitten wurde. Die Würfel mußten darauf so lange mit Wasser ausgewaschen werden, bis eine Probe auf Chlorionen negativ verlief, worauf während 2 Stunden im Trockenschrank bei 80° vorgetrocknet wurde. Dieses halb erstarrte Gel wurde sodann mit 84proz. Ortho-Phosphorsäure imprägniert, indem 100 g Silicagel während 12 Stunden in 100 g Phosphorsäure gelegt, nachher flüchtig von der anhaftenden überschüssigen Säure abgetrennt und bei 180° getrocknet wurden. Das erhaltene Gel hatte eine Körnung von 2–5 mm und war undurchsichtig.

Tabelle 10. Ortho-Phosphorsäure auf frisch vorbereitetem Silicagel.

Versuch Nr.	Temperatur ° C	Polymere %	Di- Isobutylen %	Tri- Isobutylen %	Höhere Polymere %
23	80	9,5	72,3	22,2	4,5
24	100	20,7	55,5	36,1	8,4
25	120	43,6	45,2	43,8	11,0
26	140	65,9	36,6	46,7	16,7
27	160	48,3	29,1	43,1	27,8
28	180	37,9	25,8	37,1	37,1

Katalysator 2: Ortho-Phosphorsäure auf gekörntem Silicagel.

30 g Ortho-Phosphorsäure wurden auf 100 g Silicagel aufgespritzt und die Masse bei 160° während 2 Stunden getrocknet.

Tabelle 11. Ortho-Phosphorsäure auf gekörntem Silicagel.

Versuch Nr.	Temperatur ° C	Polymere %	Di- Isobutylen %	Tri- Isobutylen %	Höhere Polymere %
29	80	15,3	64,7	28,6	4,6
30	100	17,9	51,4	35,7	12,9
31	120	24,9	42,0	41,8	16,2
32	140	30,0	31,2	42,3	26,5
33	160	21,8	24,7	29,3	36,0

Katalysator 3: Ortho-Phosphorsäure auf Aktiv-Kohle.

30 g Ortho-Phosphorsäure wurden zu 100 g gekörnter Aktiv-Kohle gegeben, gut gemischt und bei 150° getrocknet.

Tabelle 12. Ortho-Phosphorsäure auf Aktiv-Kohle.

Versuch Nr.	Temperatur ° C	Polymere %	Di- Isobutylene %	Tri- Isobutylene %	Höhere Polymere %
34	80	22,0	64,7	32,3	2,0
35	100	40,5	53,0	43,4	3,6
36	120	72,2	48,6	43,2	8,2
37	140	40,0	41,3	48,8	10,9
38	160	29,5	38,4	46,9	14,7

Die Berührungszeiten des Gases am Katalysator betragen bei den Versuchen 29—38 zwischen 18,2 und 21,4 Sekunden. Um den Einfluß der Trägermasse auf die Wirksamkeit des Katalysators darzustellen, wurde die Fähigkeit, gasförmiges Isobutylene zu polymerisieren graphisch dargestellt (Fig. 9).

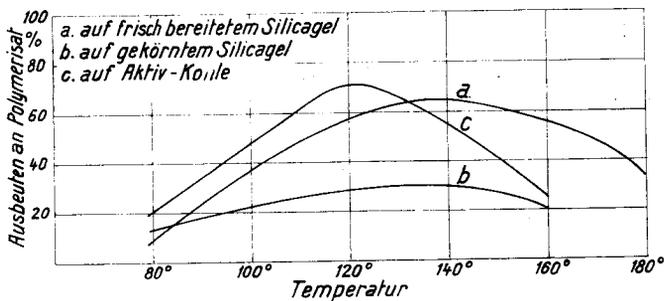


Fig. 9. Polymerisation mit Phosphorsäure-Katalysatoren.

b) Arsensäure.

Katalysator 4: Arsensäure auf frisch bereitetem Silicagel.

Dieser Katalysator wurde analog dem Katalysator 1 hergestellt, nur daß das Gel statt mit Phosphorsäure mit Arsensäure von 70° Bé imprägniert wurde.

Tabelle 13. Arsensäure auf frisch vorbereitetem Silicagel.

Versuch Nr.	Temperatur ° C	Polymere %	Brechungsindex n_{D20}
39	80	—	—
40	100	0,55	1,4286
41	120	0,95	1,4295
42	140	0,15	1,4321
43	160	—	—

Katalysator 5: Arsensäure auf Bimsstein.

20 g Arsensäure von 70° Bé wurden mit einem Zerstäuber auf 60 g gekörnten Bimsstein gespritzt und bei 120° getrocknet.

Tabelle 14. Arsensäure auf Bimsstein.

Versuch Nr.	Temperatur ° C	Polymere %	Brechungsindex n_{D20}
44	100	1,25	1,4163
45	140	0,30	1,4288
46	160	0,10	—

Katalysator 6: Arsensäure auf Aktiv-Kohle.

100 g Aktiv-Kohle wurden mit 32 g Arsensäure von 70° Bé gut gemischt und bei 125° getrocknet.

Tabelle 15. Arsensäure mit Aktiv-Kohle.

Versuch Nr.	Temperatur ° C	Polymere %	Brechungsindex n_{D20}
47	100	—	—
48	120	0,1	—

c) Schwefelsäure.

Katalysator 7: Schwefelsäure auf Bimsstein.

50 g 65proz. Schwefelsäure wurden auf 150 g gereinigten Bimsstein gebracht. Das Gemisch wurde während 2 Stunden geschüttelt und während weiteren 2 Stunden bei 120° getrocknet.

Tabelle 15. Schwefelsäure auf Bimsstein.

Versuch Nr.	Temperatur ° C	Polymere %	Di- Isobutylene %	Tri- Isobutylene %
49	60	21,3	55,4	35,2
50	80	38,8	51,7	39,2
51	100	44,4	46,7	41,1
52	120	50,5	41,0	38,2
53	140	48,2	36,1	37,5
54	160	32,9	37,2	35,6

Katalysator 8: Schwefelsäure auf Aktiv-Kohle.

100 g feinkörnige Aktiv-Kohle wurden mit 25 g Schwefelsäure getränkt und bei 140° während 2 Stunden getrocknet.

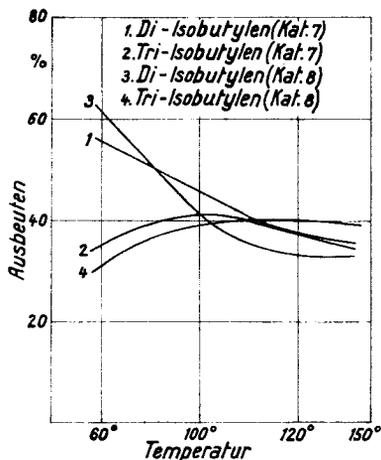


Fig. 10. Polymerisation mit Schwefelsäure-Katalysatoren.

Tabelle 16. Schwefelsäure auf Aktiv-Kohle.

Versuch Nr.	Temperatur ° C	Polymere %	Di- Isobutylene %	Tri- Isobutylene %
55	60	10,1	61,3	31,4
56	80	16,1	54,8	36,2
57	100	31,8	41,7	31,6
58	120	39,4	35,3	39,1
59	140	35,0	33,7	41,9
60	160	34,1	33,4	39,5

Die Anteile an di- und trimerem Polymerisationsprodukt, die bei den Versuchen 49—60 erhalten wurden, finden sich in Figur 10 graphisch aufgetragen.

d) Organische Säuren.

Katalysator 9: Essigsäure-Anhydrid auf Aktiv-Kohle.

Auf 60 g gekörnte Aktiv-Kohle wurden 20 g Essigsäure-Anhydrid gespritzt und gut gemischt. Getrocknet wurde während 1 Stunde bei 100°.

Tabelle 17. Essigsäure-Anhydrid auf Aktiv-Kohle.

Versuch Nr.	Temperatur ° C	Polymere %	Brechungsindex $n_{D 20}$
61	80	0,8	1,4276
62	100	0,5	1,4268
63	120	0,2	—

Katalysator 10: Propionsäure auf Bimsstein.

30 g Propionsäure und 100 g Bimsstein wurden gemischt und bei 110° getrocknet.

Tabelle 18. Propionsäure auf Bimsstein.

Versuch Nr.	Temperatur ° C	Polymere %	Brechungsindex $n_{D 20}$
64	80	1,1	1,4185
65	100	0,3	1,4201
66	120	—	—

e) Zusammenfassung.

Aus den erhaltenen Resultaten ist ersichtlich, daß nicht nur die Art des Katalysators von Bedeutung ist, sondern daß auch der Katalysatorträger einen Einfluß auf die Wirksamkeit der Kontaktmasse ausübt. Vor allem frisch bereitetes Silicagel und Aktiv-Kohle erwiesen sich als sehr geeignete Träger.

Die Polymerisation von Isobutylen zu dimerem Produkt wird

durch Bimsstein-Träger am meisten gefördert, was sofort durch Bildung des Produktes von Prozentanteilen Total-Polymerisat und Prozentanteilen Di-Isobutylen nachweisbar wird.

Die wirksamsten Säuren sind die Ortho-Phosphorsäure und die Schwefelsäure. Eigenartigerweise war die Arsensäure, welche ganz ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften wie die Phosphorsäure aufweist, beinahe unwirksam. Auch organische Säuren hatten als Katalysatoren nur eine geringe Wirksamkeit.

B. Ortho-Phosphat-Katalysatoren

Mit Ortho-Phosphat-Katalysatoren wurden verschiedene Versuchsreihen aufgenommen, da es von Interesse war, das Verhalten der sauer wirkenden Salze der Ortho-Phosphorsäure kennen zu lernen. Die Ortho-Phosphorsäure ist zur Hauptsache in die Ionen H^+ und $H_2PO_4^-$ dissoziiert. Das Ion $H_2PO_4^-$ ist zum Teil in H^+ und HPO_4^{--} zerfallen, was daraus hervorgeht, daß die Lösung des Natriumsalzes NaH_2PO_4 noch die Reaktionen der Säure gibt. Das Ion HPO_4^{--} ist kaum in H^+ und PO_4^{---} dissoziiert, denn die Lösung des Salzes Na_2HPO_4 reagiert bereits schwach alkalisch. Die einzigen sauer wirkenden Salze der Ortho-Phosphorsäure sind somit die primären Phosphate. Nach der Theorie von *Ipatieff*⁷⁰⁾, die sich jedoch lediglich auf die reine Ortho-Phosphorsäure bezieht, muß auch bei den sauer wirkenden Salzen der Phosphorsäure eine Esterbildung mit nachfolgendem Esterzerfall möglich sein. Der wirksame, H-Ionen liefernde Faktor wäre auch in diesem Falle wieder das Ion $H_2PO_4^-$, in das auch die primären Orthophosphate dissoziiert sind.

a) Primäre Ortho-Phosphate.

Katalysator 11: Magnesiumphosphat auf Bimsstein.

12 g Magnesiumchlorid wurden in 30 g Ortho-Phosphorsäure gelöst und 90 g Bimsstein (Körnung 4 mm) zugesetzt. Nach gutem Mischen wurde bei 105° während 2 Stunden getrocknet.

Die Versuche wurden bei einer Kontaktzeit von 21 Sekunden durchgeführt, die Zuleitungsgeschwindigkeit des Isobutylens betrug

⁷⁰⁾ *Ipatieff*, Ind. Engn. Chem. 27, 1067 (1935).

also 28—36 Liter in der Stunde. In der Tabelle 19 finden sich die erhaltenen Resultate, die in der Figur 11 graphisch dargestellt wurden.

Katalysator 12: Zinkphosphat auf Bimsstein.

90 g Bimsstein wurden mit einer Lösung von 17,5 g Zinkchlorid in 30,5 g 84proz. Phosphorsäure gemischt und bei 100° während 2 Stunden getrocknet.

Die Versuchsbedingungen entsprachen den Versuchen 67—74.

Katalysator 13: Cadmiumphosphat auf Bimsstein.

Zu 30 g 84proz. Phosphorsäure wurden 23,6 g Cadmiumchlorid, das in 30 ccm Wasser gelöst worden war, versetzt und zu 90 g gut gereinigtem Bimsstein gegeben. Getrocknet wurde bei 110° während 60 Minuten.

Die erhaltenen Resultate finden sich in Tabelle 21 zusammengestellt und in Figur 13 graphisch aufgetragen.

Tabelle 19. Magnesiumphosphat auf Bimsstein.

Versuch Nr.	Temperatur ° C	Versuchs- dauer Minuten	Vorlage g	Destillierte Polymere g	Polymere %	Gelöstes Isobutylene g	Gelöstes Isobutylene %
67	60	60	29,5	26,4	31,4	3,1	10,5
68	70	60	27,3	24,8	30,6	2,5	9,2
69	80	60	28,4	25,6	32,4	2,8	9,9
70	90	60	28,4	26,2	33,9	2,2	7,8
71	100	60	29,3	27,1	36,4	2,2	7,5
72	110	60	30,6	28,3	39,2	2,3	7,5
73	120	60	28,2	26,2	37,2	2,0	7,7
74	130	60	23,5	21,7	31,6	1,8	8,3

Di-Isobutylene g	Brechungs- index n _D 20	Di-Isobutylene %	Tri-Isobutylene g	Brechungs- index n _D 20	Tri-Isobutylene %	Höhere Polymere g	Höhere Polymere %
18,8	1,4106	71,2	6,1	1,4311	23,1	1,5	5,7
18,2	1,4099	73,4	5,2	1,4297	20,9	1,4	5,7
19,1	1,4133	74,5	4,7	1,4300	18,4	1,8	7,1
20,8	1,4111	79,7	3,8	1,4301	14,5	1,6	5,8
20,9	1,4088	77,2	4,7	1,4310	17,4	1,5	5,4
22,1	1,4090	78,2	5,1	1,4291	18,1	1,1	3,7
18,1	1,4103	69,0	6,5	1,4322	24,8	1,7	6,2
12,3	1,4103	56,8	7,4	1,4312	34,1	2,0	9,1

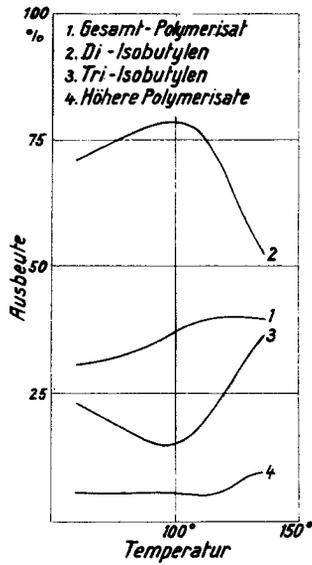


Fig. 11. Magnesium-o-phosphat als Katalysator.

Tabelle 20. Zinkphosphat auf Bimsstein.

Versuch Nr.	Temperatur ° C	Einleitzeit Minuten	Theoretische Menge g	Vorlage g	Destillierte Polymere g	Polymere %	Gelöstes Isobutylene g	Gelöstes Isobutylene %
75	60	30	42,0	11,9	10,6	25,3	1,3	10,9
76	70	30	40,6	11,6	9,8	24,2	1,8	15,5
77	80	30	39,6	12,8	11,0	27,8	1,8	14,0
78	90	30	38,5	13,7	12,1	31,5	1,6	11,7
79	100	30	37,4	10,4	9,0	24,1	1,4	13,5
80	110	30	36,4	10,4	8,7	23,9	1,7	16,4
81	120	30	35,3	8,9	7,8	22,1	1,1	12,4
82	130	30	34,6	9,1	8,1	23,5	1,0	11,0
83	140	30	33,7	9,0	8,4	25,0	0,6	6,7
Di-Isobutylene g	Brechungs- index n _D 20	Di-Isobutylene %	Tri-Isobutylene g	Brechungs- index n _D 20	Tri-Isobutylene %	Höhere Polymere g	Höhere Polymere %	
6,6	1,4103	62,2	3,2	1,4311	30,2	0,8	7,6	
6,2	1,4099	63,3	2,9	1,4287	29,6	0,7	7,1	
7,1	1,4101	64,5	3,5	1,4309	31,8	0,4	3,7	
7,4	1,4102	61,2	3,8	1,4306	31,4	0,9	7,4	
4,6	1,4085	51,2	3,7	1,4312	41,2	0,7	7,6	
4,2	1,4110	48,4	3,8	1,4319	43,7	0,7	7,9	
3,6	1,4108	46,2	3,3	1,4318	42,3	0,9	11,5	
3,7	1,4103	45,7	3,7	1,4300	45,7	0,7	8,6	
3,6	1,4091	42,8	4,0	1,4289	47,7	0,8	9,5	

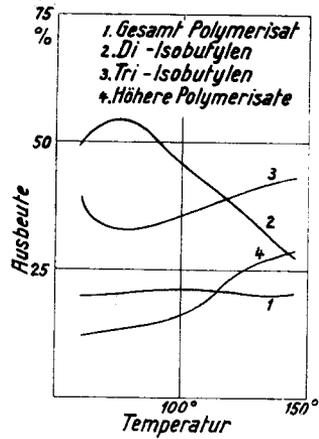
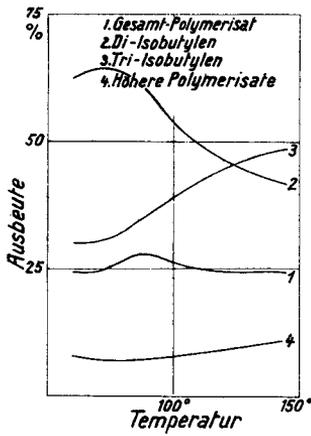


Fig. 12. Zink-o-phosphat als Katalysator. Fig. 13. Cadmium-o-phosphat.

Tabelle 21. Cadmiumphosphat auf Bimsstein.

Versuch Nr.	Temperatur ° C	Einleitzeit Minuten	Theoretische Menge g	Vorlage g	Destillierte Polymere g	Polymere %	Gelöstes Isobutylen g	Gelöstes Isobutylen %
84	60	30	42,0	9,6	8,4	20,0	1,2	12,5
85	80	30	39,6	9,7	8,7	21,9	1,0	10,7
86	90	30	38,5	8,9	7,9	20,5	1,0	11,2
87	100	30	37,4	8,4	7,5	20,6	0,7	8,7
88	110	30	36,4	8,8	8,0	22,0	0,8	9,1
89	120	30	35,3	7,6	7,1	20,1	0,5	6,6
90	130	30	34,6	7,4	6,8	19,6	0,6	8,1
91	140	30	33,7	7,3	6,8	20,2	0,5	6,8
92	150	30	32,8	7,4	6,9	21,0	0,5	6,7

Di-Isobutylen g	Brechungs- index n _D 20	Di-Isobutylen %	Tri-Isobutylen g	Brechungs- index n _D 20	Tri-Isobutylen %	Höhere Polymere g	Höhere Polymere %
4,1	1,4105	48,8	3,3	1,4297	39,3	1,0	11,9
5,9	1,4110	67,8	1,5	1,4306	17,3	1,3	14,9
3,8	1,4099	48,2	2,9	1,4300	36,7	1,2	15,1
3,1	1,4106	41,3	2,8	1,4303	37,4	1,6	21,3
3,6	1,4119	45,0	3,0	1,4301	37,5	1,4	17,5
3,0	1,4100	42,2	2,3	1,4310	32,4	1,8	25,4
2,2	1,4101	32,3	2,8	1,4321	41,2	1,8	26,5
2,0	1,4095	29,4	2,9	1,4297	42,7	1,9	27,9
1,8	1,4119	26,1	3,0	1,4315	43,5	2,1	30,4

b) Zusätze von Ortho-Phosphaten zu einem Säure-Katalysator.

Auf Grund der bei den Ortho-Phosphaten erhaltenen Resultate war es von Interesse zu prüfen, in welchem Maße kleine Zusätze von Cadmiumphosphat den Gang der Polymerisation zu beeinflussen vermögen. Es wäre anzunehmen, daß ein Zusatz von Cadmiumsalzen, die als solche eine polymerisationshemmende Wirkung haben, einen Einfluß auf die polymerisationsfördernde Wirkung der reinen Ortho-Phosphorsäure ausüben.

Katalysator 14: Phosphorsäure mit Zusätzen an Cadmiumchlorid auf Bimsstein.

360 g Bimsstein wurden mit 120 g 84 proz. Ortho-Phosphorsäure getränkt und gut vermischt. Zu je 80 g des Gemisches wurde Cadmiumchlorid, in wenig Wasser gelöst, zugesetzt. Die Mengen an Cadmiumchlorid betragen 2%, 5%, 10%, 20% und 50%, bezogen auf Ortho-Phosphorsäure.

Das Isobutylen wurde mit einer Geschwindigkeit von 5000 ccm in der Stunde über den Katalysator (40 ccm) geleitet.

Die erhaltenen Resultate finden sich in Tabelle 22 zusammengestellt.

c) Diskussion der Ergebnisse.

Vergleicht man die mit den drei phosphorsauren Salzen erhaltenen Resultate mit den Werten, welche die Ortho-Phosphorsäure ergab, läßt sich folgendes aussagen:

Die Gesamtpolymerisation des Isobutylens in Anwesenheit von phosphorsauren Salzen war weit geringer als mit der reinen Säure. Am geringsten war sie bei Cadmiumphosphat, um wenigens größer bei Zinkphosphat, am größten bei Magnesiumphosphat.

Ebenso wie die gesamte zu Polymeren umgesetzte Menge zurückging, war eine starke Abnahme an dimerem Produkt zu beobachten. Die Fähigkeit, das Olefin zu dimerisieren, nahm bei den Phosphat-Katalysatoren in der gleichen Weise ab wie die allgemeine Eigenschaft, das Olefin zu polymerisieren. Übereinstimmend

zeigte sich bei allen Katalysatoren, daß zwischen 80—120° die höchsten Ausbeuten an Di-Isobutylene erhalten wurden.

Tabelle 22. Phosphorsäure mit verschiedenen Zusätzen an Cadmiumchlorid auf Bimsstein.

	80°		100°		120°		140°		160°	
	Gesamt Polymere	Di-Isobutylene								
H ₃ PO ₄ 84% ₀	24,9	77,4	38,1	71,6	39,7	68,8	23,7	64,0	17,2	61,3
H ₃ PO ₄ + 2% CdCl ₂	14,0	89,5	29,8	80,4	42,7	70,5	25,8	70,2	18,4	64,1
H ₃ PO ₄ + 5% CdCl ₂	6,5	87,8	10,8	82,2	16,4	77,3	16,0	71,5	8,8	69,9
H ₃ PO ₄ + 10% CdCl ₂	—	—	5,8	72,5	12,0	71,4	9,5	62,7	7,8	59,2
H ₃ PO ₄ + 20% CdCl ₂	—	—	4,6	70,8	9,7	67,5	10,2	60,8	8,3	56,2

Erhöhte man die Temperatur, so zeigte sich die schon bei der Phosphorsäure beobachtete Erscheinung einer Abnahme der Bildung dimerer Produkte und eine Zunahme der Bildung trimerer und höherer Polymerisationsprodukte. Besonders bei der Polymerisation mit dem Cadmiumphosphat-Katalysator wurde eine auffallend hohe Ausbeute an höheren Polymerisaten erhalten.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Ortho-Phosphorsäure eine größere Selektivierung der Polymerisation zuläßt, als die Orthophosphat-Katalysatoren.

Bei Zugabe kleiner Mengen Cadmiumsalz zum Ortho-Phosphorsäure-Katalysator wird der Isobutylene-Umsatz stark vermindert, jedoch die Dimerisation gefördert. Wird ein größerer Anteil an Cadmiumsalz zugefügt, so treten die Eigenschaften des Salzes in den Vordergrund, so daß ähnliche Werte erhalten werden, wie mit reinen Cadmium-o-phosphat-Katalysatoren. Der für die Dimerisation am besten geeignete Zusatz an Cadmiumchlorid liegt zwischen 5—10%.

C. Meta-Phosphat-Katalysatoren

a) Die Katalysatoren und deren Herstellung.

Katalysator 15: Cadmium-meta-phosphat auf Aktiv-Kohle.

23 g Cadmiumchlorid wurden in 30 ccm heißem Wasser gelöst und mit 13,8 ccm 84proz. Ortho-Phosphorsäure versetzt. Diese Lösung wurde auf 50 ccm Aktiv-Kohle gegossen, gemischt und zur Trockene eingedampft. Dann wurde bei 300° während 24 Stunden erhitzt.

Katalysator 16: Magnesium-meta-phosphat auf Aktiv-Kohle.

20 g Magnesiumchlorid wurden in 30 ccm heißem Wasser gelöst, mit 24,4 g 84proz. Ortho-Phosphorsäure versetzt und wie bei Katalysator 15 weiter behandelt.

Katalysator 17: Strontium-meta-phosphat auf Aktiv-Kohle.

20 g Strontiumoxyd wurden in 50 ccm Wasser aufgeschlämmt, mit 35 g Ortho-Phosphorsäure versetzt, auf 80 ccm Aktiv-Kohle gebracht und bei 300° während 12 Stunden getrocknet.

Katalysator 18: Nickel-meta-phosphat auf Aktiv-Kohle.

10 g Nickeloxyd wurden in 50 ccm Wasser aufgeschlämmt, mit 22,5 g Ortho-Phosphorsäure versetzt und wie Katalysator 17 weiter behandelt.

Katalysator 19: Cobalt-meta-phosphat auf Aktiv-Kohle.

10 g Cobaltoxyd wurden in 50 ccm Wasser aufgeschlämmt, mit 23 g Ortho-Phosphorsäure von 84% versetzt und wie Katalysator 17 weiter behandelt.

Katalysator 20: Cadmium-meta-phosphat.

Aus Cadmiumchlorid und Ammoniumcarbonat wurde Cadmiumcarbonat hergestellt. 50 g Cadmiumcarbonat wurden mit wenig Wasser angeteigt und mit 50 ccm Ortho-Phosphorsäure versetzt. Darauf wurde zur Trockene eingedampft und bei 300° während 24 Stunden getrocknet.

Katalysator 21: Mangan-meta-phosphat.

40 g Manganchlorid wurden in 40 ccm Wasser gelöst, mit 37 ccm Ortho-Phosphorsäure versetzt und unter Rühren langsam zur Trockene eingedampft. Darauf wurde der Niederschlag während 12 Stunden bei 300° erhitzt.

b) Durchführung der Versuche und
erhaltene Resultate.

Meta-Phosphate wurden als Katalysatoren verwendet, und zwar sowohl in reiner Form, als auch auf einem Träger niedergeschlagen.

Tabelle 23. Polymerisation von Isobutylen mit Metaphosphat-Katalysatoren auf Aktiv-Kohle.

Katalysator	Temperatur ° C	Polymere g	Umsatz %	Brechungsindex n _{D 20}
15	80	—	—	—
	100	0,20	1,7	—
	120	1,65	14,2	—
	140	1,76	15,2	—
	160	1,50	12,9	—
	180	1,39	12,0	—
16	80	—	—	—
	100	0,15	1,3	1,4130
	120	1,21	10,5	1,4141
	140	1,10	9,5	1,4145
	160	0,90	7,8	1,4139
	180	0,78	6,9	—
17	80	—	—	—
	100	0,97	8,4	1,4158
	120	2,20	19,0	1,4202
	140	2,30	19,8	1,4176
	160	1,65	14,2	1,4180
	180	1,45	12,5	1,4155
18	80	0,16	1,4	1,4121
	100	1,85	16,0	1,4130
	120	6,01	51,8	1,4128
	140	7,00	60,3	1,4146
	160	5,66	48,8	1,4155
	180	3,35	28,9	1,4160
19	80	—	—	—
	100	—	—	—
	120	0,18	1,5	1,4192
	140	0,20	1,7	1,4190
	160	0,60	5,2	1,4182
	180	0,51	4,4	1,4192

Gearbeitet wurde bei Kontaktzeiten, die zwischen 12,1 und 14,2 Sekunden lagen. Die Versuchsdauer betrug in allen Fällen 60 Minuten.

Die Tabellen 23 und 24 und Figur 14 enthalten die erhaltenen Versuchsergebnisse. Aufgetragen wurden die Gesamtmenge an Polymeren in Gramm und der Anteil des polymerisierten Isobutylen im Verhältnis zur angewendeten Menge. Eine Destillation war der geringen Menge wegen nicht durchführbar, deshalb werden lediglich die Brechungsindizes aufgeführt.

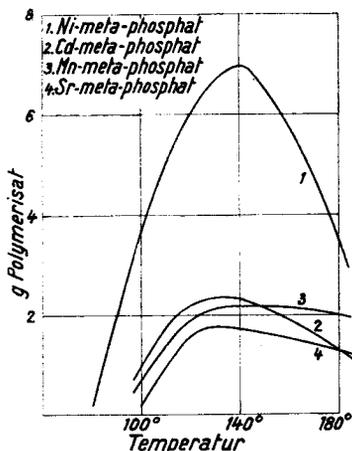


Fig. 14. Metaphosphat-Katalysatoren.

Die verschiedenen Meta-Phosphate erwiesen sich für die Polymerisation von Isobutylen als unterschiedlich geeignet. Außerordentlich groß war die Aktivität von Nickel-meta-phosphat, mit welchem große Ausbeuten an Polymeren erhalten wurden, und welches außerhalb der gewöhnlichen Versuche einer Prüfung unterzogen wurde. Bei einem Versuche, bei dem während 5 Stunden insgesamt 25 Liter Isobutylen über den Katalysator strömten, wurden 20,3 g flüssige Polymerisate erhalten, die 35,3% des verwendeten Olefins entsprachen. Das Produkt enthielt 74,8% Di-Isobutylen, was bei einmaligem Durchgang des Gases durch den Katalysator einer Ausbeute von 26,3% an dimerem Produkt gleichkam. Diese Ergebnisse können als sehr gut bezeichnet werden, kommen

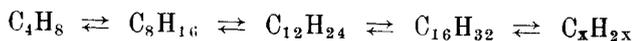
sie doch den Resultaten, die mit reiner Ortho-Phosphorsäure erhalten wurden, sehr nahe.

Tabelle 24. Polymerisation von Isobutylene mit Metaphosphat-Katalysatoren.

Katalysator	Temperatur ° C	Polymere g	Umsatz %	Brechungsindex n_{D20}
20	80	—	—	—
	120	0,20	1,7	1,4177
	160	0,05	0,4	—
21	80	—	—	—
	100	0,70	6,0	1,4125
	120	1,95	16,8	1,4132
	140	2,10	18,1	1,4145
	160	2,18	18,8	1,4164

Es lassen sich bei der Polymerisation des Isobutylens gewisse Gesetzmässigkeiten erkennen.

Bei allen untersuchten Katalysatoren ergaben sich, ungeachtet der totalen Ausbeute an Polymerisat, gewisse Produktionsmaxima, die in der Regel zwischen 120—140° lagen. Die Dimerisation des Isobutylens nahm bei sämtlichen Katalysatoren mit Zunahme der Temperatur ab, während eine Bildung zu höheren Polymeren gefördert wurde. Es scheint sich bei allen Katalysatoren ein Gleichgewichtszustand einzustellen, der rechnerisch nicht erfaßt werden kann, da das Reaktionsgemisch aus einer unbekanntem Anzahl Komponenten besteht. Der Zustand in der Reaktionsphase kann folgendermaßen dargestellt werden:



Dieser Zustand stellt sich unabhängig vom Katalysator ein, wobei bei tiefer Temperatur das Gleichgewicht nach links verschoben wird. Diese Verhältnisse haben natürlich nur bei der Polymerisation in der Gasphase Gültigkeit.

6. Die Wirkung von Zusätzen zum Ausgangsprodukt

Die meisten Katalysatoren sind gegen Fremdstoffe außerordentlich empfindlich. Es sollte deshalb die Wirkung verschiede-

dener Gase, die dem Isobutylen beigemischt werden, untersucht werden. Dadurch kann festgestellt werden, in welchem Maße die Olefine vor der Polymerisation von gewissen Stoffen gereinigt werden müssen.

a) Durchführung der Versuche.

Die Versuche mit Gasgemischen wurden im Prinzip analog den früher beschriebenen Polymerisationsversuchen durchgeführt. Als Katalysator wurde auf Bimsstein niedergeschlagene Phosphorsäure verwendet. Die Menge der dem Isobutylen beigemischten Gase betrug in allen Fällen 5%. Vor dem Eintritt in das mit der Katalysatormasse gefüllte Reaktionsrohr wurden die beiden Gase in einem mit Raschigringen beschickten Turm gemischt. Als Zusätze wurden Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd, Schwefeldioxyd und Stickoxyde verwendet.

Schwefeldioxyd und Kohlenoxyd wurden einer Druckflasche entnommen, während Schwefelwasserstoff und die Stickoxyde in einem Kipp'schen Apparat hergestellt wurden.

Die Kontaktzeit des Gasgemisches am Katalysator betrug 30 Sekunden.

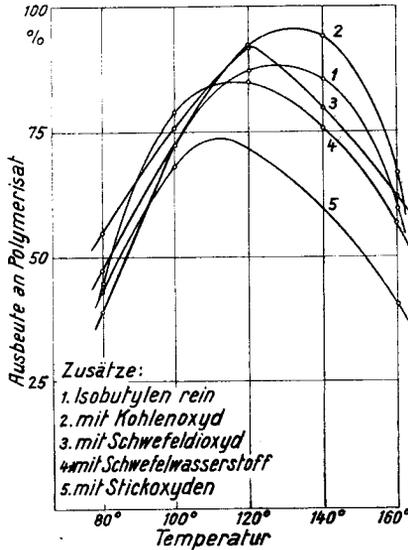


Fig. 15. Der Einfluß von Zusätzen auf die Polymerisation von Isobutylen.

b) Erhaltene Resultate.

Die mit den vier Zusatz-Gasen erhaltenen Werte an umgesetztem Isobutylen, welche die Aktivität des Katalysators charakterisiert, finden sich in Figur 15 aufgetragen. Ein Vergleich mit einem Versuch, bei dem lediglich reines Isobutylen durchgeleitet wurde, zeigt, daß die dem Olefin beigefügten Gase auf die Wirksamkeit des Katalysators keinen nennenswerten Einfluß auszuüben vermögen.

7. Einfluß von Metalloxyden auf die Katalysatorwirkung

Die nachfolgenden Versuche sollten über die Wirkung von Metalloxyden, welche einem Polymerisations-Katalysator beigefügt wurden, orientieren. Nach *Konaka*¹¹⁾ sollen Metalloxyde eine polymerisationsfördernde Wirkung haben.

a) Herstellung der Katalysatoren.

Katalysator 22: Cobaltoxyd auf Katalysator 15.

4,77 g Cobaltsulfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) wurden in Wasser gelöst und zu 60 g Bimsstein gegeben. Mit Natronlauge wurde das Cobalt als Hydroxyd gefällt und das Wasser unter stetigem Rühren abgedampft. Der Bimsstein mit dem anhaftenden Hydroxyd-Niederschlag wurde im Trockenschrank getrocknet und darauf das Hydroxyd bei 600° im Wasserstoffstrom reduziert.

Das erhaltene, fein verteilte Metall, nahm an der Luft unter Erwärmen Sauerstoff auf und bildete das Metalloxyd. Zum Bimsstein mit dem darauf verteilten Cobaltoxyd wurden 20 g Cadmium-metaphosphat in wenig Wasser aufgeschlämmt zugegeben und gut gemischt. Darnach wurde bei 110° während 60 Minuten getrocknet.

Katalysator 23: Nickeloxyd auf Katalysator 15.

4,79 g Nickelsulfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) wurden, wie bei Katalysator 22 beschrieben, behandelt, wobei die Reduktion bei 500° durchgeführt wurde.

¹¹⁾ *Konaka*, J. Soc. Chem. Ind. Jap. **40**, 236 B (1937).

Katalysator 24: Eisenoxyd auf Katalysator 15.

4,98 g Eisensulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) wurden analog Katalysator 22 behandelt.

Alle bei diesen Versuchen angewendeten Katalysatoren enthielten 6,5% Metalloxyd, bezogen auf das zugefügte Cadmium-meta-phosphat. Die Kontaktzeit am Katalysator betrug 14,4 Sekunden. Ein Versuch dauerte 60 Minuten.

b) Versuchsergebnisse.

In Tabelle 25 sind die erhaltenen Resultate aufgetragen. Die einzelnen Kolonnen zeigen die Mengen des polymerisierten Isobutylens an, nachdem das gelöste Monomere abgedampft war.

Tabelle 25. Wirkung von Metalloxyden auf die Polymerisation.

Katalysator	80°	100°	120°	140°	160°
Cadmium-meta-phosphat	—	0,26	1,85	1,43	1,30
Zusatz: Cobaltoxyd	—	—	0,56	0,50	0,20
Zusatz: Nickeloxyd	—	0,10	0,45	0,36	—
Zusatz: Eisenoxyd	—	—	0,61	0,64	0,41

Wie die erhaltenen Resultate zeigen, üben die auf dem Katalysator niedergeschlagenen drei Metalloxyde eine deutlich polymerisationshemmende Wirkung aus.

8. Alterung und Regeneration von Katalysatoren

Bei den Versuchen, Isobutylene mit einem Phosphorsäure-Bimsstein-Katalysator zu polymerisieren, zeigte sich nach einer gewissen Betriebsdauer des Katalysators ein Rückgang der Ausbeute an Polymerisationsprodukt, obschon bei stets gleichbleibenden Bedingungen gearbeitet wurde. Es war nun festzustellen, woran diese Alterung des Katalysators liegt, und ob die Kontaktmasse wieder regeneriert werden kann.

A. Die Alterung und deren Ursachen

Verschiedene Faktoren können die Alterung des Katalysators bewirken, die sich sichtbar in einer Abnahme der Produktionsfähigkeit an Polymeren äußert.

Eine Möglichkeit ist die Abscheidung von Kohlenstoff durch katalytische oder thermische Zersetzung des Isobutylens. Der Kohlenstoff überzieht und inaktiviert den Katalysator. Diese Möglichkeit scheint kaum in Betracht zu fallen, da bei den gewählten Arbeitstemperaturen eine Pyrolyse unwahrscheinlich ist.

Eine weitere Möglichkeit für die Inaktivierung besteht in der Bildung höherer Polymerisationsprodukte, die sich wie ein Film um den Katalysator legen und so eine weitere Polymerisation des Isobutylens verunmöglichen.

Zum Schlusse ist ein Abwaschen des Phosphorsäure-Katalysators in Betracht zu ziehen.

Durchführung der Versuche.

Eine Möglichkeit, zu prüfen, ob sich während der Polymerisation Kohlenstoff abschied, bestand darin, daß man den zwangsläufig entstandenen Wasserstoff nachwies. Der Nachweis bestand in einer Kontrolle der Olefine vor und nach dem Durchgang durch den Katalysator. Durch die genaue Kenntnis der Gaszusammensetzung war zudem eine genaue Ausbeutebestimmung möglich.

Das Isobutylene wurde zur Reinigung bei -80° in zwei Spiralvorlagen kondensiert. Die verflüssigten Gase wurden darauf wieder in den Gasometer geleitet und einer Gasanalyse unterworfen. Diese ergab folgende Werte für das gereinigte Gas:

Olefine	97,3 %	Wasserstoff	0,0 %
Kohlendioxyd	0,0 %	Kohlendioxyd	0,0 %
Rest 2,7 %			

Während der Polymerisation, die anschließend durchgeführt wurde, und bei der die Berührungszeit des Isobutylens am Katalysator 18,2 Sekunden betrug, fand die Entnahme der unverändert die Apparatur verlassenden Gase statt. Die Zusammensetzung dieser Gase war folgende:

Olefine	88,0 %	Wasserstoff	0,0 %
Kohlenoxyd	0,0 %	Kohlendioxyd	0,0 %
	Restgase		12,0 %

Vom eingeleiteten Isobutylen setzte der Katalysator 75,0% zu flüssigen Produkten um, während 25,0% in gasförmigem Zustand die Apparatur verließen. Bei 1000 ccm Isobutylen würde dies einem Anteil von 27 ccm Restgasen entsprechen. Die gefundene Differenz von 3 ccm rührte von den nicht ganz zu verhindernden Unregelmäßigkeiten in der Gaszuführung her. Wie diese Resultate zeigen, ließ sich eindeutig nachweisen, daß bei der Polymerisation des Olefins kein Kohlenstoff abgeschieden wurde. Überdies stimmte die Berechnung der Gaszusammensetzung mit den gemessenen Werten in befriedigender Weise überein.

Die Katalysatormasse, die nach 140 Stunden Versuchsdauer eine dunkelbraune Färbung aufwies, wurde mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt, um den Belag, der sich um den Bimsstein gelegt hatte, zu lösen. Nach viermaligem Ausschütteln nahm die Masse wieder die ursprüngliche grau-gelbe Färbung an. Die Ätherauszüge wurden vereinigt und von den feinen Bimssteinsplittern gereinigt. Getrocknet wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat. Darauf wurde der Äther auf dem Dampfbad abdestilliert. Der Rückstand bildet eine zähflüssige braune Substanz, die man im Vakuum einer Destillation unterwarf. Dabei wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. Fraktion: $K_{p_{1,0}}$ 153° hellgelbes Öl
2. Fraktion: $K_{p_{1,0}}$ 186° bräunliches Öl
3. Fraktion: $K_{p_{1,0}}$ 211° braunes, zähflüssiges Öl
4. Rückstand: dunkelbraune feste Masse

Die ersten drei Fraktionen wurden einer Elementaranalyse*) unterworfen.

18,42 mg Substanz ergaben 49,0 mg Kohlendioxyd, 28,53 mg Wasser und einen Rückstand von 3,20 mg. Diese Werte entsprachen folgender Zusammensetzung der Verbindung:

C 87,8 % H 11,4 %

*) Die Elementaranalyse wurde von Fräulein Dr. Pfanner im Mikro-Laboratorium des Techn.-Chem. Laboratoriums ausgeführt.

Berechnet für C_4H_8 ergibt:

C 85,7%

H 14,3%

Wenn man berücksichtigt, daß die Substanz der geringen Mengen wegen nicht genügend oft rektifiziert werden konnte, so liegen die erhaltenen Resultate doch in einem tragbaren Verhältnis zu den berechneten Werten. Die Vermutung, der Überzug, der sich um den Katalysator legt, bestehe aus einem höheren Polymerisationsprodukt, das die gleiche prozentuale Zusammensetzung aufweist, wird durch die Werte der Elementaranalyse bestätigt.

Auch die Möglichkeit, daß Phosphorsäure vom Katalysator abgewaschen wurde, bestand. Diese Vermutung wurde bestätigt; denn im Polymerisat konnten, besonders zu Beginn der Polymerisationsversuche, geringe Mengen Wasser gefunden werden, die deutlich sauer reagierten.

B. Die Regeneration

Isobutylen wurde über den Katalysator geleitet, wobei die Berührungszeit mit der Kontaktmasse 18,2 Sekunden betrug, und in bestimmten Zeitabschnitten die während einer Stunde zu flüssigen Produkten umgesetzten Gase entnommen. Dabei zeigte sich, daß der Katalysator eine gewisse Anlaufzeit brauchte, bis er seine

Tabelle 26. Ermüdung und Regeneration des Katalysators (Regeneration mit Äther).

Versuchsdauer in Stunden	Gewicht der Flüssigprodukte g	Versuchsdauer in Stunden	Gewicht der Flüssigprodukte g
8	2,2	86	2,3
16	3,8	94	1,0
24	4,8	110	0,5
32	4,9	118	0,2
46	5,0	—	—
54	5,0	120	2,4
70	4,9	125	1,2
78	4,4	127	0,5

höchste Aktivität erreicht hatte. Nach 70 Stunden war noch keine Verminderung der Produktion eingetreten, worauf die Temperatur auf 150° erhöht wurde. Nach weiteren 6 Stunden zeigte sich ein rapides Abfallen der Bildung von Flüssigprodukten, die in der 118. Stunde des Versuches zur völligen Erschöpfung des Katalysators führte.

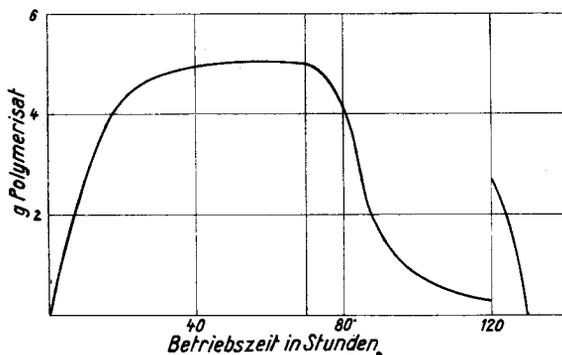


Fig. 16. Alterung des Katalysators und Regeneration mit Äther.

Der mit einer braunen Schicht überzogene Katalysator wurde mit Äther gereinigt und wieder in die Apparatur gebracht, wo die Versuche in der gleichen Weise fortgesetzt wurden. Die Kontaktmasse erreicht nicht mehr die ursprüngliche Reaktionsfähigkeit und ermüdete, wie die Tabelle 26 zeigt, sehr rasch. Figur 16 stellt den ganzen Verlauf der Ermüdung und der Regeneration graphisch dar.

Ein weiterer Versuch, bei dem schon zu Beginn bei 150° gearbeitet wurde, findet sich in Tabelle 27 und Figur 17 dargestellt. Die Regeneration des erschöpften Katalysators fand im Wasserstoffstrom bei 150° statt. Es zeigte sich dabei, daß der Katalysator mehrere Male regeneriert werden konnte, dabei aber nie die vorangegangene Aktivität erreichte. Auch nahm die Dauer der Reaktionsfähigkeit stets ab. In allen Fällen betrug die Berührungszeit des Wasserstoffes am Katalysator 16,4 Sekunden.

Tabelle 27. Ermüdung und Regeneration des Katalysators
(Regeneration mit Wasserstoff).

Versuchsdauer in Stunden	Gewicht der Flüssigprodukte g	Versuchsdauer in Stunden	Gewicht der Flüssigprodukte g
2	4,4	146	3,8
6	4,4	160	3,7
8	4,4	170	3,5
23	3,8	174	3,3
25	3,5	192	2,5
28	3,4	216	1,8
31	3,4	240	0,8
49	3,4	246	0,5
53	3,4	—	—
55	3,4	250	2,5
58	3,0	271	1,7
67	3,0	295	1,0
83	2,5	303	0,8
88	2,5	—	—
115	2,5	307	2,0
134	2,2	312	1,8
140	1,8	328	1,2
—	—	336	0,9
142	3,8	352	0,4
144	3,8	—	—

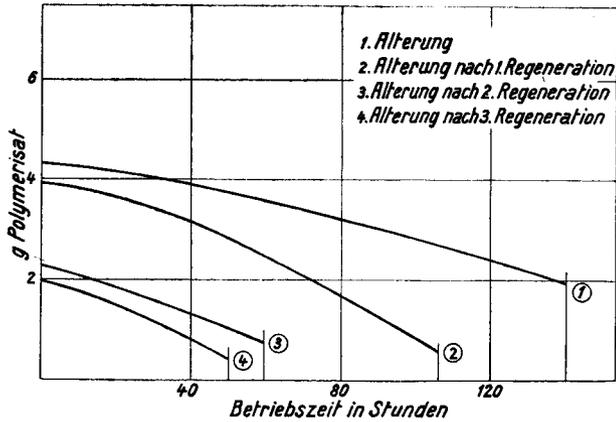
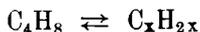


Fig. 17. Alterung des Katalysators und Regeneration mit Wasserstoff.

9. Die Depolymerisation von Di-Isobutylene

In der Annahme, daß gewisse die Depolymerisation fördernde Katalysatoren auch eine Polymerisation bewirken können, da während der Bildung und des Zerfalls das Gleichgewicht



besteht, wurde versucht, aus der Fähigkeit der Katalysatoren zu depolymerisieren, auf ihren Einfluß bei der Polymerisation zu schließen. *Lebedew* und *Kobliansky*⁷²⁾ depolymerisierten die Polymerisationsprodukte des Isobutylens über aktiviertem Floridin, das auch als Polymerisationsmittel bekannt ist.

a) Apparatur.

Die zu den Depolymerisations-Versuchen verwendete Apparatur ist in Figur 18 dargestellt. Die hauptsächlichsten Teile sind das Verdampf- und Zersetzungsrohr. Ein Druckausgleich verbindet das obere Flüssigkeitsniveau mit dem Verdampfer, um die Zutropfgeschwindigkeit des Di-Isobutylens konstant zu halten. Der Verdampfer wird mit Raschig-Ringen, das Zersetzungsrohr mit Katalysatormasse beschickt. Das Reaktionsprodukt gelangt durch einen Kühler in eine Vorlage, wo die bei Zimmertemperatur flüssigen Produkte abgeschieden werden. Die entstandenen und in einem Äther-Kohlensäuregemisch kondensierbaren Gase werden in einem Kondensgefäß abgeschieden, während die nicht kondensierbaren Gase in einer Gasbürette aufgefangen und gemessen werden.

b) Durchführung der Versuche.

Zur Depolymerisation gelangte ein Di-Isobutylene mit dem Kp. 95–110° und dem Brechungsindex n_D 1,4113.

Folgende Katalysatoren gelangten zur Anwendung:

Katalysator 1: Phosphorsäure auf Bimsstein.

15 g Bimsstein wurden mit 5 g Ortho-Phosphorsäure 84% gemischt und 2 Stunden bei 170° getrocknet.

⁷²⁾ *Lebedew* und *Kobliansky*, B. 53, 1436 (1930).

Katalysator 2: Aluminiumoxyd.

Dieser Katalysator wurde in der gleichen Weise hergestellt, wie der zur Dehydratation des Isobutylalkohols verwendete.

Katalysator 3: Aluminiumoxyd auf Bimsstein.

20 g Bimsstein wurden mit einer Lösung von 4,5 g Aluminiumnitrat in 100 ccm Wasser behandelt, bei 150° getrocknet und bei 500° gegläht.

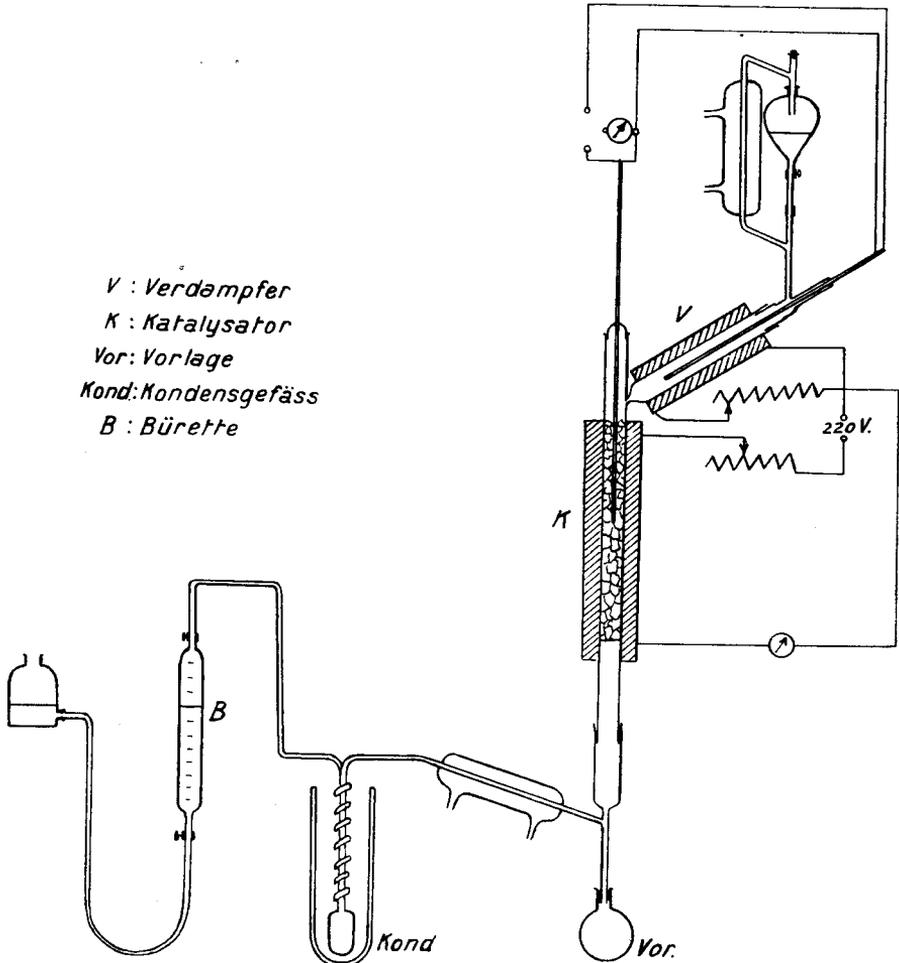


Fig. 18. Depolymerisations-Apparatur.

Katalysator 4: Cadmium-m-phosphat auf Bimsstein.

11,5 g Cadmiumchlorid wurden in 15 ccm heißem Wasser gelöst und mit 6,9 ccm Ortho-Phosphorsäure 84% versetzt. Diese Lösung wurde auf 25 g Bimsstein gegossen, zur Trockene eingedampft und während 24 Stunden bei 300° erhitzt.

Zur Durchführung eines Versuches fanden 10 g Kontaktmasse Verwendung. Nach dem Aufheizen der Apparatur wurden jedes Mal 18,5 g (25,0 ccm) Di-Isobutylen langsam zutropfen gelassen. Die Gasanalyse der entstandenen, in der Bürette aufgefangenen Gase wurden anschließend an den Versuch durchgeführt.

c) Besprechung der erhaltenen Resultate.

Wie die Analyse der im Kondensgefäß niedergeschlagenen Gase zeigte, bestanden diese ausschließlich aus Isobutylen. Hatte sich der Brechungsindex des in der Vorlage erhaltenen Produktes wesentlich verändert, so wurde dieses destilliert.

Tabelle 28. Zusammenstellung der bei der Depolymerisation des Di-Isobutylen erhaltenen Produkte.

Katalysator Nr.	Temperatur ° C	Vorlage		Kondensat	Gas ccm	Gasanalyse		
		g	Brechungs- index $n_{D_{20}}$			C_xH_{2x} %	H ₂ %	CH ₄ %
1	200	17,95	1,4115	—	—	—	—	—
	300	17,97	1,4113	0,05	—	—	—	—
	400	17,90	1,4117	0,16	—	—	—	—
	500	17,12	1,4120	0,85	72	57,6	33,8	7,9
	600	9,21	1,4144	4,84	2400	49,4	44,6	5,1
2	300	17,92	1,4115	—	—	—	—	—
	400	17,85	1,4118	0,10	—	—	—	—
	500	16,50	1,4131	1,21	240	63,2	31,7	4,3
	600	7,70	1,4150	5,48	2880	45,2	49,1	5,8
3	300	17,96	1,4115	—	—	—	—	—
	400	17,78	1,4116	0,15	—	—	—	—
	500	16,93	1,4125	0,93	150	65,1	30,5	3,9
	600	7,17	1,4156	5,61	3000	42,7	49,4	7,0
4	200	17,14	—	0,17	—	—	—	—
	300	16,21	—	1,33	180	59,2	26,4	2,9
	400	12,62	—	2,67	480	44,1	30,0	5,6
	500	6,11	—	6,43	2100	36,2	41,5	6,2

In der Tabelle 28 finden sich die bei den Depolymerisations-Versuchen erhaltenen Resultate. Tabelle 29 gibt die Zusammensetzung der in der Vorlage aufgefangenen Produkte wieder.

Tabelle 29. Destillation der in der Vorlage enthaltenen Flüssigprodukte.

Katalysator Nr.	Temperatur ° C	1. Fraktion		2. Fraktion		Rückstand g
		g	Brechungs- index $n_{D 20}$	g	Brechungs- index $n_{D 20}$	
1	600	7,82	1,4117	0,58	1,4220	0,65
2	600	6,90	1,4116	0,26	1,4255	0,41
3	600	5,77	1,4119	0,47	1,4211	0,71

Aus den erhaltenen Werten ging hervor, daß bis zu Temperaturen von 400° eine nennenswerte Depolymerisation des Di-Isobutylens nicht stattfand. Einzig bei Katalysator 4, der zudem einen guten Polymerisations-Katalysator darstellt, zeigte sich schon bei 400° eine geringe Zerlegung des Di-Isobutylens. In allen Fällen lief der Depolymerisation eine Weiter-Polymerisation zu höheren Polymeren und eine Pyrolyse des Olefins parallel, so daß sich ein Gleichgewichtszustand zwischen den einzelnen Polymerisationsstufen nicht mehr einstellen ließ.

Zusammenfassung

1. Es wurde die Polymerisation von Isobutylen über einem einfachen Phosphorsäure-Kontakt bei wechselnden Strömungsgeschwindigkeiten und verschiedenen Temperaturen untersucht. Die optimalen Versuchsbedingungen für eine Polymerisation zu niederen Polymeren wurden festgelegt, und es wurde gezeigt, daß niedrigere Temperaturen und kleine Kontaktzeiten die Bildung von dimeren Polymerisationsprodukten begünstigen.

2. Bei der Untersuchung von 3 Gruppen verwandter Katalysatoren wurden folgende Resultate erhalten:

- a) Phosphorsäure auf verschiedenen Trägern, wie Bimsstein, Aktiv-Kohle und Silicagel, setzte einen kleinen Teil des angewendeten Isobutylens zu polymeren Produkten um; die entstandenen Polymeren bestanden bei kleinen Kontaktzeiten fast quantitativ aus Di-Isobutylen.
- b) Bei Anwendung primärer Orthophosphate wurde die Polymerisation weniger stark gefördert als mit Säure-Katalysatoren, hingegen erfolgte eine starke Zunahme der Bildung höherer Polymerisationsprodukte. Zusätze von kleinen Mengen an Cadmium-o-phosphat zur Phosphorsäure zeigten eine Erhöhung der Ausbeute an Di-Isobutylen, jedoch nahm die Gesamt-Polymerisation ab.
- c) Es wurde festgestellt, daß gewisse Metall-Metaphosphate geeignete Katalysatoren für die Polymerisation des Isobutylens darstellen.

3. Zusätze von Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und Stickoxyden zum Isobutylen hatten keinen nennenswerten Einfluß auf den Polymerisationsvorgang.

4. Es wurde festgestellt, daß Metalloxyde, wie die Oxyde des Eisens, Cobalts und Nickels, dem Katalysator zugefügt, eine polymerisationshemmende Wirkung ausüben.

5. Es wurde die Alterung eines Phosphorsäure-Katalysators quantitativ untersucht und der Grund der Ermüdung festgestellt. Die Regeneration des Katalysators wurde mit Lösungsmitteln und mit Wasserstoff durchgeführt.

6. In der Annahme, daß ein geeigneter Depolymerisations-Katalysator zugleich für die Polymerisation günstige Resultate erwarten ließe, wurden einige Depolymerisationsversuche von Di-Isobutylen in Anwesenheit verschiedener Katalysatoren durchgeführt. Diese zeigten bei höheren Temperaturen eine Zerlegung des Di-Isobutylens zu monomerem Produkt, jedoch ging damit zugleich eine weitgehende Pyrolyse des Olefins parallel.

Lebenslauf

Am 28. Januar 1919 wurde ich in Chur als Sohn des Ingenieurs Hermann de Bie Luden aus Amsterdam (Holland) und der Olga geb. Rossetti aus Chur geboren. Nach dem Besuche der Primarschule in den Kantonen Graubünden und Zürich trat ich im Frühjahr 1932 in das kantonale Gymnasium in Zürich ein, wo ich im Herbst 1938 die Maturität bestand. Anschließend schrieb ich mich als Studierender an der Abteilung für Chemie an der E. T. H. ein und erwarb im Herbst 1942 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Im Juni 1940 wurde ich Schweizerbürger. Nach dem Diplom führte ich die vorliegende Promotionsarbeit, unterbrochen durch Aktivdienst und militärische Schulen, unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Guyer am Techn.-Chem. Laboratorium der E. T. H. aus. Unterdessen war ich während zwei Jahren als Assistent an diesem Laboratorium tätig.