

Herrn Dr. Pier

Literaturzusammenstellung über Äthylenschlorid

971

(Ohne Geheimanmeldungen)

Die Polymerisation von Äthylen unter Druck in Gegenwart von  $AlCl_3$  wurde zuerst von Ipatieff (B. 44 (1911) 2978) untersucht. Später veröffentlichten Ipatieff u. Rontala (B. 46 (1913) 1748) und Szayna (Przemysł Chy. 12 (1928) 637) weitere Arbeiten über die Äthylenpolymerisation.

Stanley, Nash, Bowen (J. Inst. Petrol. Techn. 16 (1930) 830) berücksichtigen zuerst die Schmierölfabrikationen bei ihren Untersuchungen.

| Literaturzitat  | Reaktionsbedingungen  | Ausbeute  | Eigenschaften   |
|---|---|---|---|
| Nash, Bowen, Stanley<br>J. Inst. Petrol. Techn. 16 (1930) 830.                                  | 5-110°C, 35-40 atm<br>in Petroläther,<br>$AlCl_3$ ,<br>$AlCl_3$ , 35 atm<br>750<br>1000<br>1500<br>1800   | 0,4 g/Stde Öl<br>5 g/Stde Öl<br>8 " "<br>10 " "<br>23 " " | Anvon 36 %<br>Schmieröl 81<br>Fraktion<br>Bei Reaktionstemp. 150°: V.I. - 30;<br>spez. Gew./15,50° 0,856;<br>Viskosität centistokes/37,8°: 112<br>Bei 150°: V.I. - 230<br>Spez. Gew./15,50°: 0,921<br>Viskosität centistokes/37,8°: 200 |
| Waterman, Tulleners<br>Chim. et Ind. Spand. 29 (1933) 496<br>J. Soc. Chem. Ind. 49 (1930) 349 F | 70-150 atm<br>in Pentan<br>125-150°C  | 105 g/Stde Öl<br>mit 30% Schmieröl-Fraktion               | V.I. + 13<br>Viskosität:<br>Saybolt sec./100°C 61,4   |
| Sullivan, Voorhees,<br>Koeley, Shankland<br>Ind. Eng. Chem. 23 (1931) 604                       | 21-93°C<br>in Benzinlösung<br>$AlCl_3$  |   | V.I. - 150<br>Viskosität:<br>Saybolt sec. 99°C : 80   |
| Ipatieff, Grossa<br>Am. Soc. 58 (1936) 913  | $AlCl_3$ + $HCl$<br>20-30°C,<br>20 atm  | Öl mit 20% Schmieröl                                      |   |
| Watermann, Tulleners,<br>Leandartão<br>Trans. Faraday Soc. 22 (1936) 522                        | stellten fest, daß die Schmierölfractionen<br>cyklische Kohlenwasserstoffe enthalten. Fractionen<br>mit dem Mol. Gew. 250-350 enthalten 1 Ring/Mol,<br>mit dem Mol. Gew. 530 2 Ringe/Mol., wodurch die<br>niederen Werte des V.I. erklärt werden. |   |   |
| Hessels, von<br>Krevelon, Waterman<br>No. 52 (1940) 702<br>(Bethafische Petrol. Tij.)           | 125 atm, 175°C<br>in Gegenwart<br>von $H_2$ , $H_2$ ,<br>$AlCl_3$ in<br>Pentanolösung   | 280 g/Stde Öl<br>mit 70-80%<br>Schmieröl-Fraktion         | V.I. 70-100<br>gesättigte Produkte mit wenig<br>cyklischen Verbindungen   |

20.3.42

| Literaturtitel   | Reaktionsbedingungen  | Aufbeitung   | Eigenschaften   |
|--|---|--|---|
| Atkinson, Storoh<br>Ind. Eng. Chem. 26<br>(1934) 1120  | Zwei-Stufen-Verfahren:<br>1. Therm. Polym. ohne Kat.<br>370-390°, 50-70at.<br>2. Polym. der unges. flüss. Produkte 25°, gew. Druck; AlCl <sub>3</sub> | 30-35% Schmieröl bezogen auf flüss. Polymerisat der 1. Stufe | V.I. 108<br>Viskosität Saybolt sec. 99<br>44  |
| Hall, Wiggins, Nash.<br>J. Inst. Fuel 9<br>(1935) 44, 106  | Al + AlCl <sub>3</sub> , 600°   | 3000   | V.I. 67<br>Viskosität centistokes/<br>37,8°: 161°<br>spez. Gew. 15,5°: 0,902<br>V.I. 40<br>Viskosität centistokes,<br>37,8°: 217<br>spez. Gew. 15,5°: 0,890 |
| Sturkington<br>S.P. 358 069;<br>1931   | AlCl <sub>3</sub> oder andere anorg. Halogenide + organische, polare Verbindungen (Nitrobenzol) + inakt. metall. Halogenide (NaCl)                    |  |   |
| Howes<br>S.P. 372 763;<br>1932   | Floridgerde   |  |   |
| Otto, Brunnstoffel<br>chem. 8 (1927) 321   | 30%, 70 atm;<br>20% Temp.   |  | V.I. 45<br>Viskosität centistokes/<br>37,8°: 133. Die Gegenwart von CO setzt die Reaktionsgeschwindigkeit stark herab.                                      |
| Heftmann, Otto,<br>Stegemann<br>S.P. 313 067; 1928<br>S.P. 307 802<br>S.P. 1 885 060; 1929<br>1933 434 | F <sub>2</sub> , Druck, in Gegenwart von H <sub>2</sub> O, Halogensäuren, halogenierten Kohlenwasserstoffen   |  |   |

| Literaturzitat   | Reaktionsbedingungen   | Ausbeute | Eigenschaften   |
|--|--|----------|---|
| Hoffmann, Otto,<br>Stagemann,<br>B.P. 293 447; 1927<br>A.P. 1 811 130; 1931<br>F.P. 632 766<br>Nash, Stanley,<br>Brown, Petrol.<br>Times 24 (1930) 799 | BF <sub>3</sub> oder<br>AlCl <sub>3</sub> ; Ni als<br>Boschleumiger  |          | 100 Aige Polymeri-<br>sation statt 20%<br>ohne Ni<br>als dünnflüssiger<br>als ohne Ni.                |
| Hoffmann, Otto,<br>Stagemann<br>DiP. 507 919<br>A.P. 1 885 060<br>du Pont de Nemours<br>A.P. 2 183 503<br>I.G. Ital. P. 373 953<br>FP 793 226          | BF <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O oder BF   |          | Steigerung der<br>Polymerisations-<br>geschwindigkeit<br>durch Zusatz von<br>H <sub>2</sub> O oder HF |
| Standard Oil Co.<br>A.P. 2 111 831; 1932   | 350 - 400°C,<br>1350 atm, ohne<br>Katalysatoren  |          | V.I. mindestens<br>100.<br>Viskosität Saybolt<br>93°: 79  |
| Standard Oil Co.<br>F.P. 800, 155; 1936  | Polymerisation von<br>Krackgasen; 490°C<br>AlCl <sub>3</sub>   |          | Viskosität Saybolt<br>800/99°:<br>40 - 10 000   |
| Standard Oil Co.<br>A.P. 2 216 372;<br>1937  | Polymerisation von<br>Krackgasen; AlCl <sub>3</sub> ,<br>BF <sub>3</sub> oder Ethylionis,<br>wenig erhöhte Temp.<br>und Druck.<br>Anschließend Hydrie-<br>rung: 150 atm, 260°C<br>Ni |          | Siedepunkt: +178°C  |
| Standard Oil Co.<br>A.P. 1 947 306;<br>1932  | Polymerisation von<br>Ölfraktionen<br>225-1350 atm, 400-670°C  |          |   |

Die in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> erhaltenen Spolierulfunktionen sind ge-  
sättigt und stabil, haben aber einen zu kleinen V.I.. Die höhermolekularen  
Kohlenwasserstoffe sind zu viskos.

Durch Temperatursteigerung wird die Polymerisationsgeschwindigkeit  
merklich gesteigert, die Lebensdauer der Kontakten jedoch erheblich ver-  
kürzt. Außerdem werden Nebenreaktionen wie Reaktionen und Dehydrieren be-  
günstigt.

Nach dem Patent der Standard Oil Co. (A.P. 2 111 831) wird der V.I.  
wesentlich verbessert, wenn man die Polymerisation ohne Kontakt bei über  
1000 atm vornimmt. Die Oxydationsbedingungen der Äthylnachherstellung ist

geringer als die der natürlichen Schmieröle, obgleich die Harzbildung gering ist. Die Öle, die bei niedriger Temperatur hergestellt werden, sind stabiler.

In Gegenwart von metallischem Al entsteht bei höheren Temperaturen eine metallorganische Zwischenverbindung der Kohlenwasserstoffe, die katalytisch aktiv ist, so daß sich beträchtliche Mengen flüssiger Olefine bilden, die in einer zweiten Stufe zu Schmierölen mit hohem V.I. polymerisiert werden können. (Hall, Birmingham, 1937; Howes, S.P. 363 846; 1931.)

Die Anwendung von  $BF_3$  als Katalysator bei höherer Temperatur bewirkt eine Verminderung des V.I.

Die Eigenschaften von Schmierölen, die bei der Polymerisation technischer Äthylenkonzentrate entstehen, werden von Petrov, Antuz, Pochiltzava, Kofinor 12 (1933) 293 beschrieben (Jahresang. unvollständig in Werk; die betreffende Nummer fehlt).

Der Polymerisationsmechanismus wurde von Stanley (J. Soc. Chem. Ind. 49 (1930) 349 f.) von Hunter, Yohe (Am. Soc. 55 (1933) 1248, 5075), Ipatieff (Catalytic reactions at high temperatures and pressures, 1936) untersucht.

*E. K. K.*