

Abt. HL.-Gl./Em.
38/11/1

Alk...
900100 1806
700532

Herrn Professor Martin,
Herrn Dr. Hagemann,
Herrn Dr. Gerthel, in beauftragt:

Betr.: Über den Einfluss von Metallzusätzen zu dem $AlCl_3$,
bei der Oligomerisierung.

Bekanntlich wird bei der Verwendung des $AlCl_3$ als Katalysator in der Synthese Chlorwasserstoff abgegeben. In der nachfolgenden Arbeit wird der Versuch unternommen, die Wirksamkeit des Katalysators durch Zugabe von Metallen, die die abgespaltene HCl binden, zu verstärken bzw. bei mehrfacher Benutzung zu erhalten.

Die Ergebnisse sind aus den beigefügten Anlagen 1 - 4 zu ersehen. Das Ausgangsmaterial bildete ein gerade zur Verfügung stehendes Knochensäure mit verhältnismäßig niedrigem Oligomergehalt = 74 %. Die Siedekurve ergab etwa folgende Aufteilung in Fraktionen:

bis 40° C	2,1 Vol %
60	9,6 "
80	18,1 "
100	28,7 "
120	37,8 "
140	47,3 "
160	59,6 "
180	73,4 "
200	86,7 "
210	91,5 "
Rest.	8,5 "

1.) Einzelne Verwendung des $AlCl_3$.

Als Sulfide kamen Aluminium in Pulver und Griseisform, Zink und Magnesium zur Anwendung. Wie Anlage 1 zeigt, lohnt sich offenbar nur, das erstere Metall (Al) weiter zu verfolgen; bei Zn und besonders Mg ist eine Rückgang in der Ausbeute an Knochensäure (200° C, im Dampf bei 5 mm Hg) ersichtlich.

2.) Mehrfache Anwendung des gleichen Katalysators.

Anl. 2 zeigt die Werte, die man erhält, wenn man zum ersten Ansatz 3,5 g bei der 2. und 3. Umsetzung je 1 g $AlCl_3$ ohne Metallzugabe, verwendet wurden. Die Oligomeranteile, gerechnet nach Knochensäure oder nach Gesamtolymerisat einschließlich Vakuumdestillat, betragen:

	1. Ansatz	2. Umsetzung	3. Umsetzung
Knochensäure	49,1%	57,2%	46,4%
Gesamtolymerisat	61,2%	78,9%	54,6%

700333

Dieser charakteristische Ablauf-Maximum bei 2 und Minimum bei 3 bleibt erhalten, wenn der Synthese etwas Aluminiummetall als Staub (Anl.3) bzw. als Gries (Anl.4) zugesetzt wird. Auch die Viscositäten des Retikulates zeigen keine wesentlichen Abweichungen.

Was nun den Einfluss des Metallzusatzes auf die zugegenkommene Ausbeute betrifft, so ergibt sich vergleichsweise folgende Gesamtbilanz, bezogen auf 100 g. Knochenschlamm:

I. <u>Rückstand</u>	<u>ohne Metall</u>	<u>mit Al-Staub</u>	<u>mit Al-Gries</u>
	49,3	50,7	51,3
	57,2	55,5	55,4
	<u>40,4</u>	<u>44,7</u>	<u>43,4</u>
	146,9	150,9	150,1
Mehr durch Metall -	-	+ 3%	+ 2%
II. <u>Gesamt</u>	61,2	61,7	64,3
	72,9	68,9	66,8
	<u>54,6</u>	<u>52,6</u>	<u>61,4</u>
	188,7	191,2	192,5
Mehr durch Metall -	-	+ 1%	+ 2%

Die Steigerung ist so gering, als dass sich die Staub- von Al-Metall lohnt.

Clar

001808

Kieselgrüthosen mit Metallzusatz

00534

Ausgangsmaterial: Kieselbenzin Fass 546, 74 % Olefine.

Apparat: Rückflusskühler.

Synthese: 1200 g Benzol = 100%, 3,9% $AlCl_3$, 11 Std. 50 - 60° C.

Vers. Nr. 2164

	4 ohne Metall	1 Al Pulver	5 Al Grüss	3 Zn Pulver	2 Mg Pulver
<u>1.) Synthese</u>					
Metallzusatz	-	1,9%	1,9%	1,9%	1,9%
Gewichtsverlust	2,3%	1,7%	0,7%	0,8%	2,9%
Kontaktöl gebildet	12,7%	13,3%	12,8%	14,2%	9,8%
Kieselbenzin	21,0%	21,5%	20,9%	21,0%	20,2%
Destillat. Verluste	0,4%	0,9%	0,5%	0,8%	0,9%
Öldestillate (a)	14,0%	8,2%	13,1%	13,0%	13,6%
Rückstände (b)	50,0%	54,4%	52,6%	48,6%	46,4%
Glasseante (a+b)	64,0%	62,6%	65,7%	62,4%	59,6%
<u>2.) Kieselöl (5) 200 g.</u>					
d ₂₀	0,855	0,854	0,855	0,854	0,853
v ₅₀	22,4°	19,6	19,6	20,1	18,6
v Polhöhe	1,73	1,75	1,78	1,73	1,75

Reibensynthese mit $AlCl_3$ allein.

700530

Anfangsmaterial: Knaackbenzin Fass 546.

Apparat: Rückflusskühler

Synthese: 1200 g Benzin, Kontakt bei 25° einsetzen, 11 Std. 55° C

Vers.Nr. 2377

	1. Umsetzung $AlCl_3$	2. Umsetzung Ktbl 1 + $AlCl_3$	3. Umsetzung Ktbl 2 + $AlCl_3$
<u>1.) Synthese.</u>			
$AlCl_3$ -Einsatz	3,5%	1,-%	1,-%
Gewichtsverlust	0,3%	0,2%	0,3%
Ktbl neu gebildet	10,3%	4,0%	2,0%
Restbenzin	27,0%	22,4%	41,2%
Destillat. Verluste	1,2%	0,5%	1,1%
Öldestillate (a)	11,9%	15,7%	14,2%
Rückstandsöl (b)	49,3%	57,2%	40,4%
Glasebente (a+b)	61,2%	72,9%	54,6%
<u>2.) Rückstandsöl (b) 200°p</u>			
d ₂₀	0,856	0,854	0,859
v ₅₀	20,2°	18,4°	14,1°
v Polhöhe	1,74	1,76	1,89
Flpkt.	264°	252°	245°

001810

Reihensynthese in Gegenwart von Al Staub.

Ausgangsmaterial: Krackbenzin Fass 546

Apparat: Rückflusskühler

Synthese: 1200 g Benzin, $AlCl_3$ + Al bei 25° einsetzen, 11 Std. 95°

Verz.Br. 2377

	1. Umsetzung $AlCl_3$	2. Umsetzung Ktöl 1 + $AlCl_3$	3. Umsetzung Ktöl 2 + $AlCl_3$
<u>1.) Synthese</u>			
$AlCl_3$ -Zusatz	3,5%	1,-%	1,-%
Al-Zusatz	1,5%	0,5%	-
Gewichtsverlust	0,0%	1,5%	0,-%
Ktöl neu gebildet	15,9%	1,8%	2,3%
Restbenzin	21,1%	26,0%	36,6%
Destillat-Verluste	0,5%	1,0%	0,5%
Öldestillate (a)	11,0%	13,4%	15,9%
Rückstandsöl (b)	50,7%	55,5%	44,7%
Ölabsaure (a+b)	61,7%	68,9%	60,6%
<u>2.) Rückstandsöl (b) 200^oD.</u>			
d_{20}	0,855	0,856	0,856
v_{50}	19,9	15,5	13,0
v Polhöhe	1,73	1,74	1,78
Flpkt.	252 ^o	244 ^o	243 ^o

001811

Polibenzosynthese in Gegenwart von Al Grüss.

169001

Ausgangsmaterial: Krackbenzin Fass 546.

Apparat: Rückflusskühler.

Synthese: 1200 g Benzin, $AlCl_3$ + Al bei 25° zusetzen, 11 Std. 55°.

Verb. Nr. 2377

	1. Umsetzung $AlCl_3$	2. Umsetzung Ktöl 1 + $AlCl_3$	3. Umsetzung Ktöl 2 + $AlCl_3$
<u>1.) Synthese</u>			
$AlCl_3$ -Zusatz	3,5%	1,-%	1,-%
Al-Zusatz	1,5%	-	-
Gewichtsverlust	0,7%	0,-%	0,3%
Ktöl neu gebildet	10,3%	4,8%	3,8%
Restbenzin	24,3%	28,2%	32,9%
Destill. Verluste	0,4%	0,2%	1,6%
Oldestillate (a)	13,-%	11,4%	18,-%
Rückstandsöl (b)	51,3%	55,4%	43,4%
Ölabschote (a+b)	64,3%	66,8%	61,4%
<u>2.) Rückstandsöl (b)</u>			
<u>200° D.</u>			
d ₂₀	0,855	0,856	0,858
n _D ²⁰	18,9°	19,4°	14,4°
v Polhöhe	1,72	1,75	1,81
Flpkt.	250°	259°	242°

Abt. HL.- Cl./Ts.

38/m/1

001812

Alk
B
70055
K
P
5000

Herrn Professor Martin,
Herrn Dr. Hagemann,
Herrn Dr. Goethel, je besonders.

Betr.: Über den Einfluss von Metallsalzen zu dem $AlCl_3$
bei der Oligomerisierung.

Bekanntlich wird bei der Verwendung des $AlCl_3$ als Katalysator in der Synthese Chlorwasserstoff abgegeben. In der nachfolgenden Arbeit wird der Versuch unternommen, die Wirksamkeit des Kontakts durch Zugabe von Metallen, die die abgespaltene HCl binden, zu verstärken bzw. bei mehrfacher Benutzung zu erhalten.

Die Ergebnisse sind aus den beigelegten Anlagen 1 - 4 zu ersehen. Das Anfangsmaterial bildete ein gerade zur Verfügung stehendes Krackbenzin mit verhältnismässig niedrigem Olefingehalt = 74 %. Die Siedekurve ergab etwa folgende Aufteilung in Fraktionen:

bis 40° C	2,1 Vol %
60	9,6 "
80	18,1 "
100	28,7 "
120	37,8 "
140	47,3 "
160	59,6 "
180	73,4 "
200	86,7 "
210	91,5 "
Rstd.	8,5 "

1.) Einzelige Verwendung des $AlCl_3$.

Als Zusätze kamen Aluminium in Pulver und Griessform, Zink und Magnesium zur Anwendung. Wie Anlage 1 zeigt, lohnt sich offenbar nur, das erstere Metall (Al) weiter zu verfolgen; bei Zn und besonders Mg ist ein Rückgang in der Ausbeute an Rückstandsöl (200° C, im Dampf bei 5 mm Hg) ersichtlich.

2.) Mehrfache Anwendung des gleichen Katalysators.

Anl. 2 zeigt die Werte, die man erhält, wenn man zum ersten Ansatz 3,5, bei der 2. und 3. Umsetzung je 1 % $AlCl_3$ ohne Metallzugabe, verwandt wurden. Die Ölausbeuten, gerechnet nach Rückstandsöl oder nach Gesamtpolymerisat einschliesslich Vakuumdestillat, betragen:

	1.	2.	3. Umsetzung
Rückstandsöl	49,3%	57,2%	48,4%
Ölausbeute	61,2%	72,9%	54,6%