

BII h
BIII z

Verfahren zur ntchlorung von Chlorderivaten hochmolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe.

Es ist bekannt, daß sich durch Halogenwasserstoffabspaltung aus Halogenderivaten aliphatischer, gesättigter, hochmolekularer Kohlenwasserstoffe ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit einer oder mehreren Doppelbindungen im Molekül gewinnen lassen; für derartige Umsetzungen sind die Chlorverbindungen besonders geeignet. Die Chlorabspaltung wird meist durch thermische Behandlung vorgenommen, wobei man mit oder ohne Katalysatoren arbeiten kann.

Bei der bisher üblichen thermischen ntchlorung treten fast stets unerwünschte Strukturveränderungen des Kohlenwasserstoffmoleküls ein, beispielsweise eine teilweise Spaltung und/oder Polymerisation bzw. Isomerisierung der ndprodukte. Diese Veränderungen sind um so umfangreicher, je höher der Chlorgehalt ursprünglich lag, d.h. je weniger unverändertes Ausgangsmaterial vorhanden war, worunter in diesem Falle die zur Anwendung kommenden Kohlenwasserstoffe zu verstehen sind. Bei der Verarbeitung eines Weichparaffins, das z.B. einen Siedebereich von 300 - 400° aufweist, können die unerwünschten Polymerisationen zuweilen einen Umfang von bis zu 30 % erreichen.

Es wurde gefunden, daß eine besonders vorteilhafte ntchlorung hochmolekularer, oberhalb von C₁₅ liegender Paraffinchlorderivate erreichbar ist, wenn man die ntchlorung oberhalb der Polymerisationstemperatur und unterhalb der Spalttemperatur mit Salzsäure abspaltenden Kontakten, wie beispielsweise mit Siliciumoxyd und/oder Aluminiumoxyd, vornimmt. Das erfindungsgemäß zu verwendende Kontaktmaterial besteht aus stückigem SiO₂ und/oder Al₂O₃ und wird vorher bis über seine jeweilige nterungstemperatur erhitzt. Zur Herabsetzung der bei SiO₂/Al₂O₃-Mischungen meist sehr hohen nterungstemperatur kann man dem verwendeten Oxydgemisch geeignete Stoffe, z.B. geringe Mengen von Alkaliverbindungen zusetzen. Diese Zusätze werden nach dem ntern wieder ausgewaschen.

Durch eine vorherige Sinterung der erwähnten zur Chlorabspaltung an sich bekannten Oxydverbindungen erhöht sich die Ausbeute an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, d.h. die Jodzahl des ndproduktes, in außerordentlicher Weise. Bei einer ntchlorung mit gesinterten Kontakten ist die Jodzahl meist 4 bis 5 mal höher als bei Benutzung ungesinterteter Oxydgemische. Mit den erfindungs-

gemäßen Kontakten arbeitet man am besten bei zwischen 300 - 400°C liegenden Temperaturen, weil die entstehenden Endprodukte in diesem Temperaturbereich keine wesentlichen Polymerisations- und Spaltungserscheinungen zeigen. Zweckmäßig wird eine Raumzeitbelastung von annähernd 0,2 - 0,4 eingehalten, d.h. es werden je Liter Kontakt stündlich 0,2 - 0,4 Liter flüssige Ausgangsprodukte (Chlorderivate) durchgesetzt.

Bei einer mit gesinterten Kontakten erfindungsgemäß durchgeführten Chlorabspaltung erleidet das Kohlenwasserstoffmolekül keine konstitutionellen Veränderungen, d.h. es treten weder Spaltungen noch Polymerisationen oder Isomerisierungen auf. Das vorhandene Chlor wird in glatter Weise als Salzsäure abgegeben, während die entstandenen Olefine ohne Nebenreaktion in reiner Form anfallen.

Die praktische Ausführung des Verfahrens ist aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1

Ein zwischen 300 - 400°C siedendes Reichparaffin wurde solange mit Chlor behandelt, bis das entstandene Chlorierungsprodukt 20 % Chlor enthielt. Das erhaltene Chlorderivat leitete man bei 350°C mit einer Raumzeitbelastung von 0,2 über mittelporiges Silicagel. Das hierbei entchlorte Produkt zeigte einen petroleumartigen Geruch, einen Chlorrestgehalt von 0,8 % und eine Jodzahl von 13,5. Bis 200°C gingen 20,9 % über, von 200 - 300°C gingen 19,2 % über, von 300 - 400°C gingen 43,7 % und oberhalb von 400°C gingen 5,3 % über.

Wurde die Entchlorung bei etwas niedriger Temperatur mit dem gleichen Kontakt durchgeführt, so trat zwar eine verminderte Spaltung, dafür aber eine höhere Polymerisation ein. Bei einer Entchlorungstemperatur von 250°C ergab sich mit einem Chlorrestgehalt von 1 % eine Jodzahl von 22. Von dem Entchlorungsprodukt gingen bis 300°C annähernd 7,4 % über, von 300 - 400°C gingen 66 % über, während oberhalb von 400°C noch 26,6 % übergingen.

Wurde das gleiche Silicagel vor seiner Benutzung auf 1250°C erhitzt, so war bei 250°C und gleicher Raumzeitbelastung die Entchlorung etwas geringer, weil das Endprodukt noch 7 % Chlor enthielt. Die Jodzahl belief sich aber trotzdem bereits auf 55.

Bei 350°C erhielt man mit dem gesinterten Kontakt ein

produkt, das bei einem Chlorrestgehalt von nur 1 % eine Jodzahl von 114 aufwies. Hiervon gingen bis 300°C annähernd 3,4 % über. Von 300 - 400°C gingen 86,6 % über, während oberhalb 400°C die restlichen 9 % übergingen. Diese Siedelage entsprach fast völlig derjenigen des Ausgangsmaterials.

Ausführungsbeispiel 2

Das im Ausführungsbeispiel 1 benutzte Chlorderivat, das aus einem zwischen 300 - 400°C siedenden Weichparaffin hergestellt war und 20 % Chlor enthielt, leitete man bei 350°C mit einer Raumzeitbelastung von 0,2 über einen Kontakt, der aus 94 % Kieselsäure und 6 % Aluminiumoxyd bestand, deren Mischung bei 700°C geglüht war.

Mit seiner Hilfe erhielt man in einer Ausbeute von 80 % ein Produkt mit einer Jodzahl von 23 bei einem Chlorrestgehalt von 1,4 %.

Wurde der Aluminium-Kieselsäure-Kontakt erfindungsgemäß vorher bis zur Sinterung auf 1200°C erhitzt, so lieferte die Entchlorung mit einer Ausbeute von 96 % ein olefinisches Endprodukt, das bei einem Chlorrestgehalt von 1,3 % eine Jodzahl von 115 aufwies und sich zu einem Schmieröl von hoher Viskosität und guter Polhöhe polymerisieren ließ.

Ausführungsbeispiel 3

Ein zwischen 300 und 470°C siedendes Paraffin, das ein durchschnittliches Molekulargewicht von 310 aufwies, wurde bei annähernd 100°C solange mit elementarem Chlor behandelt, bis 0,5 Mol Chlor aufgenommen waren, was einem Chlorderivat mit 10 % Chlor entsprach. Das chlorierte Paraffin wurde bei 350°C mit einer Raumzeitbelastung von 0,2 über einen Kontakt geleitet, der Kieselsäure und Aluminiumoxyd im Verhältnis von 94 : 6 enthielt. Nach seiner Herstellung, die in beliebiger Weise erfolgen konnte, wurde er getrocknet und auf 1200°C erhitzt. Das hiermit gewonnene Entchlorungsprodukt besaß eine Jodzahl von 55. Die Siedeanalyse war gegenüber dem Ausgangsmaterial kaum verändert.

Wurde der verwendete Kontakt vor seiner Benutzung nicht auf 1200°C erhitzt, so verlief eine bei 350°C durchgeführte Entchlorung unter starker Spaltung, wobei eine Jodzahl von nur 10 erreicht wurde.

Ausführungsbeispiel 4

Das im Ausführungsbeispiel 3 verwendete Paraffin wurde mit 25 % Chlor beladen, was einem Chlorgehalt von 1,46 Mol entsprach.

Ein erfindungsgemäß bei 1200° geglühter Siliciumoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakt lieferte bei praktisch unveränderter Siedeanalyse eine Jodzahl von 125 und einen Chlorrestgehalt von 1,0 %. Mit nicht geglühtem Kontakt trat starke Spaltung ein, und die Jodzahl des Endproduktes belief sich nur auf 20 bei einem Chlorrestgehalt von 0,9 %.

Ausführungsbeispiel 5

Das im Ausführungsbeispiel 2 verwendete Reichparaffin-Chlorierungsprodukt mit einem Gehalt von 20 % Chlor wurde bei 350° mit aktiver Kieselsäure entchlort, die a) ungeglüht, b) hochehitzt und c) nach Zusatz von Natriumcarbonat gesintert war. Hierbei ergaben sich folgende Ergebnisse.

- a) mit ungeglühter Kieselsäure Jodzahl = 15
- b) mit einer auf 1000°C erhitzten Kieselsäure Jodzahl = 45
- c) mit einer aktiven Kieselsäure, die mit 5 % Natriumcarbonat getränkt, auf 1000°C erhitzt, ausgewaschen und getrocknet war Jodzahl = 80

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Entchlörung von Chlorderivaten hochmolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe mit mehr als 15 Kohlenstoffatomen im Molekül bei erhöhter Temperatur mit Siliciumoxyd- und/oder Aluminiumoxyd-Kontakten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Chlorverbindungen oberhalb ihrer Polymerisations- und unterhalb ihrer Spalttemperatur, zweckmäßig bei zwischen 300 - 400°C liegenden Temperaturen, mit einer Raumzeitbelastung von 0,2 - 0,4 über Siliciumoxyd und/oder Aluminiumoxyd enthaltende Kontakte leitet, die vorher auf oder über ihre Sinterungstemperatur erhitzt wurden.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Siliciumoxyd und/oder Aluminiumoxyd enthaltenden Kontakte vor ihrer Erhitzung zwecks Herabsetzung der Sinterungstemperatur einen kleinen Zusatz geeigneter Stoffmengen, z.B. von Alkali, erhalten, der nach dem Erhitzen wieder ausgewaschen wird.

