

C1
Verfahren zur Herstellung hochwertiger Schmieröle aus hochmolekularen Paraffinen der katalytischen Kohlenoxydhydrierung.

Hochschmelzende Paraffine beliebiger Herkunft kann man in verschiedener Weise auf synthetische Schmieröle verarbeiten, wobei der erste Arbeitsgang stets in der Gewinnung olefinreicher Kohlenwasserstoffgemische besteht, die als Ausgangsmaterial für die Polymerisation dienen. Die erforderlichen Olefine kann man beispielsweise durch Spaltung erzeugen. Hierbei erhält man ziemlich niedrigsiedende Kohlenwasserstoffgemische, außerdem treten nicht unerhebliche Verluste durch Gasbildung und Kohlenstoffabscheidung ein. Bei der Polymerisation liefern derartige Spaltprodukte synthetische Schmieröle von verhältnismäßig nur geringer Viskosität.

Statt durch Spaltung hat man die Paraffin auch bereits durch Chlorierung und nachfolgende Chlorabspaltung in Olefine übergeführt, wobei die Chlorabspaltung teilweise auch mit der Polymerisation kombiniert wurde. Die aus derartigen Olefinen oder den Chlorierungsprodukten selbst gewonnenen Schmieröle zeigten jedoch keine befriedigenden Eigenschaften hinsichtlich Viskosität, Viskositätspeilöhe und Stockpunkt. Insbesondere war es bisher nicht möglich, Schmieröle zu gewinnen, die trotz besonders hoher Viskosität einen ausreichend tiefen Stockpunkt besitzen.

Es wurde gefunden, daß sich hochschmelzende Paraffine der katalytischen Kohlenoxydhydrierung mit guter Ausbeute auf überraschend hochwertige Schmieröle verarbeiten lassen, wenn man bei der Chlor- und Chlorabspaltung und Chlorabspaltung unter Bedingungen arbeitet, die in dieser Art und Aufeinanderfolge bisher nicht benutzt wurden. Die Chloranlagerung muß erfindungsgemäß so vorgenommen werden, daß auf die Paraffine oberhalb ihres Schmelzpunktes elementares Chlor soweit zur Einwirkung kommt, bis je Mol Paraffin eine Chloraufnahme von 0,9 bis 1,5 Mol Chlor stattgefunden hat. Die erhaltenen Chlorparaffine sind sodann bei 300 bis 400°C über einen aus Kieselsäure (SiO_2) oder/und Aluminiumoxyd (Al_2O_3) bestehenden Kontakt zu leiten, der vorher längere Zeit über seine Sinterungstemperatur erhitzt war.

Durch eine unter den erwähnten Bedingungen erfolgende Chloranlagerung und -abspaltung erhält man ungesättigte Kohlenwasserstoffgemische, deren olefinische Doppelbindungen in nicht voraussehbarer Weise derart beschaffen sind, daß sie sich hervorragend gut auf Schmieröl verarbeiten lassen. In guter Ausbeute erhält man

Schmieröle, die trotz ihrer verhältnismäßig sehr hohen Viskosität eine niedrige Viskositätspolhöhe und einen für die meisten Verwendungszwecke ausreichend tiefen Stockpunkt besitzen.

Die Schmierölerstellung kann hierbei mit an sich bekannten Kondensationsmitteln, beispielsweise mit Aluminiumchlorid in Temperaturbereich von 50 bis 100°C erfolgen. Wegen der hohen Viskosität der entstehenden Polymerisate erfolgt nach Beendigung der Kondensation eine Verdünnung mit Schwerbenzin oder anderen Lösungsmitteln, wie z.B. mit Leichtbenzin oder Chlorkohlenwasserstoffen (Trichloräthylen), damit die Polymerisationschicht ausreichend leicht von dem Kontaktrückstand abgetrennt werden kann.

Weitere Einzelheiten sind aus den nachstehenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1

Ein Weichparaffin der katalytischen Kohlenoxydhydrierung, das einen Erstarrungspunkt von 25° und ein mittleres Molgewicht von 268 aufwies, wurde bei 90 bis 110° solange mit gasförmigem Chlor behandelt, bis das entstandene Chlorierungsprodukt 26,3 % Chlor enthielt, was einer Chloraufnahme von 0,98 Mol Chlor je Mol Paraffin entsprach. Dieses Chlorierungsprodukt leitete man bei 350° mit einer Raumzeitbelastung von 0,2 über einen bei 1250° geglühten Kontakt, der 94 % SiO₂ und 6 % Al₂O₃ enthielt. Auf je 100 g eingesetztes Weichparaffin ergaben sich 98 g eines olefinischen Kohlenwasserstoffgemisches, das eine Jodzahl von 122 und einen Restchlorgehalt von 1,1 % aufwies.

Dieses Olefingemisch wurde mit 5 % wasserfreiem Aluminiumchlorid vermischt und zunächst 6 Stunden bei 50°, danach weitere 6 Stunden bei 75° und schließlich nochmals 12 Stunden bei 100° unter lebhaftem Rühren polymerisiert. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit hydriertem Schwerbenzin verdünnt und längere Zeit der Ruhe überlassen. Danach trennte man das erhaltene Polymerisat vom Aluminiumchlorid-Rückstand ab, um es bei 100 bis 120° längere Zeit mit 5 % Bleicherde (Handelsmarke Tonsil) zu behandeln. Anschließend destillierte man das Schwerbenzin und die unterhalb von 400° siedenden Anteile im Vakuum ab. Das Endprodukt war ein Schmieröl, dessen Viskosität sich auf 93°E belief (50°C), während die Viskositätspolhöhe bei 1,58 und der Stockpunkt bei -22° lag.

Das eingesetzte Weichparaffin lieferte eine Ausbeute von 70 % des soeben gekennzeichneten Schmieröls.

Ausführungsbeispiel 2

Ein oberhalb von 300° siedendes Paraffin der katalytischen Kohlenoxydhydrierung, das ein mittleres Molgewicht von 310 aufwies und einen Erstarrungspunkt von 34° besaß, wurde unter dauerndem Rühren bei 110° solange chloriert, bis das Chlorierungsprodukt 33,5% Chlor enthielt, was einer Chloraufnahme von 1,4 Mol Chlor je Mol Paraffin entsprach. Das auf diese Weise erhaltene Chlorierungsprodukt wurde bei 350° mit einer Raumzeitbelastung von 0,2 über ein bei 20° gefälltes Kieselgel geleitet, das seinerseits mehrere Stunden lang bei 1200° geglüht war. Hierbei wurde ein olefinisches Kohlenwasserstoffgemisch erhalten, das fast chlorfrei war und eine Jodzahl von 125 aufwies.

Dieses ungesättigte Kohlenwasserstoffgemisch vermischte man mit 5% wasserfreiem Aluminiumchlorid, um es dann 24 Stunden lang unter lebhaftem Rühren auf 100°C zu erhitzen. Das hierbei entstehende Polymerisationsprodukt wurde mit dem gleichen Volumen Schwerbenzin verdünnt. Hierauf trennte man durch Dekantierung das Polymerisat von der Kontaktschicht ab und erhitzte das erstere im Vakuum bis auf 400°, wobei das Schwerbenzin und die leichter siedenden Anteile abdestillierten. Als Destillationsrückstand verblieb ein hochwertiges Schmieröl, das eine Viskosität von 125°E (50°C), eine Viskositätspolhöhe von 1,60 und einen Stockpunkt von -5° besaß. Aus je 100 g des eingesetzten Paraffins erhielt man 83 g Schmieröl.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung hochwertiger Schmieröle aus hochmolekularen Paraffinen der katalytischen Kohlenoxydhydrierung, dadurch gekennzeichnet, daß die Paraffine bei Temperaturen kurz oberhalb ihres Schmelzpunktes solange mit elementarem Chlor behandelt werden, bis die Chloraufnahme 0,9 bis 1,4 Mol Chlor je Mol Kohlenwasserstoff erreicht hat, worauf man die erhaltenen Chlorparaffine zwischen 300 und 400° über stückige, SiO₂ oder Al₂O₃ enthaltende Kontakte, die vor der Behandlung auf Temperaturen oberhalb der Sinterungstemperatur erhitzt waren, entchlort und die entchlorten Produkte zwischen 50 und 100° mit Aluminiumchlorid polymerisiert, wobei zur Abtrennung der Polymerisatschicht mit Schwerbenzinen oder anderen Lösungsmitteln verdünnt wird.