

01
Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Kohlenwasserstofföle durch Kondensation und Polymerisation von Kohlenwasserstoffen.

In den Kohlenwasserstoffgemischen, die bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung anfallen und sich nach ihrem Siedebereich zur Aufarbeitung auf hochmolekulare Kohlenwasserstofföle eignen, finden sich sauerstoffhaltige Verunreinigungen, die einen schädigenden Einfluß auf die bei der Polymerisation und Kondensation stattfindenden Vorgänge haben. Unter den sauerstoffhaltigen Verunreinigungen überwiegen Alkohole und Säuren.

Es wurde erkannt, daß die Herstellung von hochmolekularen Kohlenwasserstoffölen durch Kondensation und Polymerisation der genannten Kohlenwasserstoffe mit Kondensationsmitteln, wie Aluminiumchlorid, wesentlich dadurch verbessert wird, daß zunächst die in den Ausgangskohlenwasserstoffen enthaltenen hydroxylhaltigen Derivate durch Ueberleiten der Ausgangskohlenwasserstoffe über Al_2O_3 -haltige Stoffe unter Erhitzen in Olefine übergeführt werden und sodann das erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch in der Hitze mit alkalisch reagierenden Mitteln behandelt wird. Die Behandlung mit Aluminiumoxyd findet vorteilhaft bei Temperaturen zwischen etwa 220 und 300° statt. Dabei zeigt frisch bereitetes Aluminiumoxyd eine gewisse Neigung zur Isomerisation der behandelten Kohlenwasserstoffe, wodurch die Viskositätspolhöhe der gebildeten Schmieröle in ungünstiger Weise beeinflußt wird. Bessere Ergebnisse werden mit etwas gealtertem Kontakt erhalten, auf dem sich im Gebrauch eine gewisse Menge an Kohlenstoff abgeschieden hat. Die Neigung zur Isomerisation der Ausgangskohlenwasserstoffe wird des weiteren durch die Anwesenheit von Verbindungen sauren Charakters gehemmt, so daß eine Behandlung zur Entfernung der sauren Verunreinigungen vor der Herausnahme der hydroxylhaltigen Verbindungen nicht vorgenommen wird. Nach der Behandlung mit Aluminiumoxyd werden die Kohlenwasserstoffe einer Behandlung mit alkalisch wirkenden Mitteln in der Hitze unterworfen. Als besonders zweckmäßig hat sich die Ueberleitung der Kohlenwasserstoffe in Dampfform über Natronkalk bei Temperaturen in der Größenordnung von etwa 200° erwiesen.

Eine Entfernung von an sich geringen Verunreinigungen sauren Charakters aus mit Aluminiumoxyd behandelten Ausgangskohlenwasserstoffen war schon deswegen nicht nahegelegt, weil die für die Kondensation und Polymerisation verwandten Mittel, wie vornehmlich Aluminiumchlorid und Borfluorid, ja gerade sauren Charakter haben und somit anschließend an die Polymerisation und Kondensation allgemein eine Nachbehandlung der gebildeten Schmieröle zur Entfernung der sauren Verunreinigungen erfolgt. Es war daher gegeben, beim Vorhandensein von Verunreinigungen sauren Charakters diese erst nach erfolgter Kondensation und Polymerisation gemeinsam mit den bei der Durchführung dieser Maßnahmen gebildeten sauren Verbindungen zu entfernen. Die Wirkung der Behandlung der Ausgangskohlenwasserstoffe mit alkalischen Mitteln in der Hitze, nachdem diese zunächst durch Behandlung mit Aluminiumoxyd bei Temperaturen in der Größenordnung von etwa 220 bis 300° von hydroxylhaltigen Verunreinigungen befreit sind, ist daher nicht durch die Aufhebung der sauren Reaktion als solcher begründet, sondern stellt eine ganz spezifische Folge der Entfernung der gerade in den Ausgangskohlenwasserstoffen enthaltenen Säuren dar. Die fortschrittliche Wirkung besteht zunächst in der Verbesserung der Schmierölausbeute, die im Durchschnitt etwa 5 bis 7 % und mehr betrug. Es gelingt das weitern, die Verwendungsdauer des Kontaktöls, d.h. der aus dem Kondensationsmittel wie Aluminiumchlorid und einem Teil der eingesetzten Olefine gebildeten Doppelverbindungen, die den eigentlichen Kontakt bilden, unter Verwendung ganz bestimmter Zusatzmengen, die sich verhältnismäßig niedrig halten, unbeschränkt zu verlängern. Will man dagegen bei Benzinen aus der Kohlenoxydhydrierung, die nicht der erfindungsgemäßen Behandlung unterworfen wurden, eine ununterbrochene Weiterbenutzung des Kontaktöls erreichen, so ist man genötigt, eine wesentlich größere Menge von Kondensationsmitteln den einzelnen Chargen hinzuzusetzen. Die Menge an Kondensationsmittel, die zur gleichmäßigen Weiterbenutzung des Kontaktöls z.B. bei nicht alkalibehandeltem Kreislaufbenzin benötigt wird, beträgt bis zum 1/2fachen der Menge, die für ein Kreislaufbenzin erforderlich ist, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vor der Polymerisation und Kondensation vorbehandelt wurde.

Die Polymerisation und Kondensation der erfindungsgemäß behandelten Benzine der Kohlenoxydhydrierung bietet also eine

Reihe wichtiger Vorteile. Außer der beträchtlichen Erhöhung der Ausbeute wird entweder eine Einsparung bedeutender Mengen an Ausgangsstoffen oder Kondensationsmitteln erreicht. Für die Erzeugung des Kontaktöls, das sich aus dem Kondensationsmittel, beispielsweise Aluminiumchlorid, und einer entsprechenden Menge der Ausgangskohlenwasserstoffe in den ersten Chargen bildet und dessen Neubildung laufend in den weiteren Chargen erfolgt, werden bei einer Verlängerung der Benutzungsdauer des Kontaktöls wesentliche Mengen an Ausgangskohlenwasserstoffen eingespart, die sonst zur Bildung von neuem Kontaktöl verwandt, der Umsetzung zu Schmierölen verloren gehen würden. Will man aber bei Fortfall der Alkalibehandlung eine gleichmäßige Weiterbenutzung des einmal gebildeten Kontaktöls erreichen, so ist man gezwungen, fortlaufend die Menge des zur Weiterverwendung des Kontaktöls benötigten Kondensationsmittels bis auf das 1/2fache des Betrages erhöht zu halten, der für die gleiche Maßnahme bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens benötigt wird. Für die Polymerisation und Kondensation von Benzinen der Kohlenoxydhydrirung unter Verwendung der besagten Maßnahme werden beispielsweise die zwischen 60 und 200° siedenden Fraktionen, vornehmlich solche, die im Kreislaufverfahren erhalten worden, verwandt. Als Ausgangsmaterial dient beispielsweise ein olefinhaltiges Kohlenwasserstoffgemisch, das aus Wassergas im Kreislauf bei einem Gasdruck von 7 bis 10 atü und 90 bis 220°C unter Anwendung eines Mischkontaktes hergestellt wird der 31 % Kobalt, 1,7 % Thoriumoxyd und 2,3 % Magnesiumoxyd neben 65 % Kieselgur enthält. Die von 60 bis 200° siedende Fraktion wird zunächst über hochaktiver Tonerde gereinigt. Hierfür dient vorzugsweise ein Aluminiumoxyd, das aus 5 %iger Aluminatlauge bei 31°C mittels Kohlensäure gefällt, gründlich ausgewaschen, in einer Strangpresse geformt und bei 700° kalzinert wird. Ueber die auf 350° erhitzte Tonerde, die sich in einem Reaktionsraum von 500 cm befindet, werden hierbei stündlich 0,5 l Benzin, berechnet als Flüssigkeit, geleitet. Die erhaltenen Dämpfe werden zweckmäßig direkt anschließend bei 200° über gekörnten Natronkalk geleitet, wobei 1,5 cm Benzin, berechnet als Flüssigkeit, in der Stunde ^{durch} unter 1 cm Reaktionsraum geleitet werden, und dann kondensiert. Anschließend wird die Polymerisation in bekannter Weise durchgeführt.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Kohlenwasserstofföle durch Kondensation und Polymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung anfallen, mit Kondensationsmitteln, wie Aluminiumchlorid, da durch gekennzeichnet, daß zunächst die der Kondensation und Polymerisation zu unterwerfenden Kohlenwasserstoffe zwecks Überführung der in ihnen enthaltenen hydroxydhaltigen Verunreinigungen in Olefine unter Erhitzen über Al_2O_3 -haltige Stoffe geleitet und sodann die derart behandelten Kohlenwasserstoffe in der Hitze mit alkalisch wirkenden Mitteln behandelt werden, worauf alsdann die Kondensations- und Polymerisationsreaktion in an sich bekannter Weise durchgeführt wird.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT