

Dr. Preller

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943  
(RGBl. II S. 150)

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM  
21. JULI 1944

001111

REICHSPATENTAMT  
**PATENTSCHRIFT**

№ 746 304

KLASSE 12 o GRUPPE 1 06

I 58456 IV d/12 o

\* **Dr. Hans Häuber und Dr. Josef Hirschbeck in Ludwigshafen, Rhein,** \*

sind als Erfinder genannt worden

**I. G. Farbenindustrie AG. in Frankfurt, Main**

**Verfahren zur Gewinnung von als Isolieröle geeigneten Kohlenwasserstoffölen**

Patentiert im Deutschen Reich vom 7. Juli 1937 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 30. Dezember 1943

Gemäß § 2 Abs. 2 der Verordnung vom 28. April 1938 ist die Erklärung abgegeben worden  
daß sich der Schutz auf das Land Österreich erstrecken soll

Es ist bekannt, daß man flüssige, mehr oder minder hochviscose Kohlenwasserstoffe durch Polymerisation ungesättigter gasförmiger Kohlenwasserstoffe mittels Katalysatoren der Friedel-Craftschen Reaktion erhalten kann. Die so erhaltenen flüssigen Produkte sind je nach ihrer Viscosität entweder als Motortreibstoffe, z. B. als Benzine oder Dieselöle, oder auch als Schmieröle brauchbar. Sie eignen sich aber nicht für die Verwendung als Isolieröle, da an diese besonders hohe Anforderungen, insbesondere hinsichtlich der Viscosität, des Flammpunktes, der Schlamm- und der Dielektrizitätskonstante, gestellt werden.

Es wurde nun gefunden, daß man sehr wertvolle flüssige Kohlenwasserstoffe, die für die Verwendung als Isolieröle hervorragend ge-

eignet sind, erhält, wenn man für die Polymerisation als Ausgangsstoffe Gase verwendet, die mehr als 30% gasförmige Olefine enthalten, wobei die Olefine überwiegend aus Butylenen oder Amylenen oder deren Gemischen bestehen, und die erhaltenen Produkte in beliebiger Reihenfolge einer Hydrierung und einer Behandlung mit überhitztem Wasserdampf in Gegenwart von Ätzalkalien unterwirft, zweckmäßig derart, daß die Hydrierung vor der Behandlung mit überhitztem Wasserdampf erfolgt. Der Gesamtgehalt der Gase an gasförmigen Olefinen soll vorzugsweise noch wesentlich höher als 30% sein, beispielsweise 40% oder noch mehr betragen. Neben den Butylenen oder Amylenen oder deren Gemischen können die gasförmigen

Olefine aus Äthylen oder Propylen oder deren Gemischen bestehen, doch ist die Anwesenheit dieser Olefine nicht unbedingt erforderlich. Besonders gute Ergebnisse erhält man mit Ausgangsstoffen, deren Olefine aus Propylen und Butylen bestehen. Geeignete Gasgemische erhält man beispielsweise bei der katalytischen Umsetzung von Oxyden des Kohlenstoffs, insbesondere Kohlenoxyd, mit Wasserstoff, doch kann man sie auch aus Kfackgasen oder ähnlichen olefinhaltigen Gasgemischen gewinnen oder auch durch Mischung der einzelnen Olefine herstellen.

Für die Durchführung der Polymerisation geeignete Katalysatoren der Friedel-Crafts'schen Reaktion sind z. B. Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Eisenchlorid und, insbesondere die Halogenide des Bors, vor allem das Borfluorid. Auch die Doppelverbindungen oder Komplexverbindungen dieser Halogenide können verwendet werden. Die Polymerisation kann bei gewöhnlicher, erhöhter oder auch bei niedrigerer Temperatur und unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck vorgenommen werden. Sie gestaltet sich besonders einfach, wenn man bei gewöhnlichem Druck und etwa Raumtemperatur arbeitet, vorzugsweise unter Anwendung des unter diesen Bedingungen gasförmigen Borfluorids. Man kann die Polymerisation sehr einfach in der Gasphase ausführen, doch kann man gegebenenfalls auch in der flüssigen Phase arbeiten, z. B. indem man die olefinhaltigen Gase durch erhöhten Druck verflüssigt und sie in diesem Zustand der Polymerisation unterwirft, oder indem man in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels, z. B. eines möglichst nur aus gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehenden Benzins, arbeitet.

Um eine zu weit gehende Polymerisation zu vermeiden, empfiehlt es sich, aus den gebildeten Reaktionsprodukten, sobald die gewünschte Viscosität erreicht ist, den Katalysator sofort zu entfernen, beispielsweise durch eine Behandlung mit Wasser oder verdünnten Lösungen von Atzkalkien.

Die so erhaltenen Öle können gewünschtenfalls noch fraktioniert werden und müssen nun, damit sie den an Isotieröle zu stellenden Anforderungen genügen, mit Wasserstoff angereichert und mit überhitztem Wasserdampf in Gegenwart von Atzkalkien behandelt werden. Diese beiden Behandlungen können in beliebiger Reihenfolge vorgenommen werden. Beispielsweise kann man das rohe Öl, das zur Zersetzung des Polymerisationskatalysators mit Wasser oder verdünnten Atzkalkien behandelt ist, mit Atzkalki und überhitztem Wasserdampf behandeln und das hierbei erhaltene Destillat dann der Behandlung mit Wasserstoff unterwerfen. Hierbei kann man

unter Umständen sogar die Vorbehandlung zur Zersetzung des Polymerisationskatalysators sparen, also das rohe Polymerisat, das noch den Katalysator enthält, unmittelbar mit Atzkalkien und überhitztem Wasserdampf behandeln.

Vorteilhafter ist es, aus den rohen Polymerisaten in der beschriebenen Weise den Polymerisationskatalysator zu entfernen, sie dann zunächst einer Behandlung mit Wasserstoff und erst danach der Behandlung mit überhitztem Wasserdampf in Gegenwart von Atzkalkien zu unterwerfen.

Die Behandlung mit Wasserstoff, die ganz oder teilweise zu einer Absättigung der Polymerisate mit Wasserstoff führt, erfolgt unter den für Hydrierungen bekannten Bedingungen. Man arbeitet dabei in Gegenwart der bekannten Hydrierungskatalysatoren, von denen z. B. Nickelkatalysatoren gut geeignet sind. Vorzugsweise erfolgt die Hydrierung bei erhöhter Temperatur und zweckmäßig auch unter erhöhtem Druck. Auf alle Fälle müssen aber die Bedingungen so gewählt werden, daß eine Spaltung bei der Anlagerung von Wasserstoff nicht eintritt.

Für die Behandlung mit überhitztem Wasserdampf in Gegenwart von Atzkalkien genügen bereits geringe Mengen dieser, beispielsweise bis zu 5% der Ölmenge. Sie werden vorteilhaft in fester Form zugegeben, doch kann man gegebenenfalls auch in Gegenwart geringerer Mengen geeigneter Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser, arbeiten. Bei der Behandlung mit überhitztem Wasserdampf werden die Öle im Destillat erhalten. Man kann sie bei dieser Behandlung unmittelbar fraktionieren oder auch nachträglich durch Destillation im Vakuum in Fraktionen zerlegen.

Die so erhaltenen Öle entsprechen in ihren Eigenschaften, vor allem hinsichtlich des Siedebereiches, des Flammpunktes, der Viscosität, der Jodzahl, der Säure- und der Verseifungszahl, der Schlammbildung und der Dielektrizitätskonstante, den besten aus Mineralölen gewonnenen Isolierölen oder übertreffen diese sogar. Sie genügen daher den höchsten an Isolieröle gestellten Anforderungen. Die nebenbei entstehenden niedriger siedenden Fraktionen sind neutrale, reine Kohlenwasserstofföle und können beispielsweise als Benzine oder Dieselöle, oder in anderer geeigneter Weise verwendet werden.

#### Beispiel

Man leitet durch ein mit Raschigringen gefülltes, 150 cm langes Rohr von 75 mm lichter Weite bei 10° bis 15° unter gewöhnlichem Druck stündlich etwa 100 l eines Gasgemisches, das bei der Umsetzung von Kohlenoxyd mit

Wasserstoff erhalten wurde und folgende Zusammensetzung hat:

Kohlendioxyd	etwa 12,00%
Kohlenoxyd	1,25%
Wasserstoff	1,00%
Äthylen	1,70%
Propylen	20,80%
Butylen	19,60%
Amylen und höhere ungesättigte Kohlenwasserstoffe	16,10%
Methan und Athan	1,75%
Propan	11,30%
Butan und höhere gesättigte Kohlenwasserstoffe	14,50%

Dieses Gasgemisch wird nach Anfeuchten mit Wasser dem senkrecht angeordneten Rohr am oberen Ende zugeführt, wobei ihm gleichzeitig etwa 3,3 Volumprozent Borfluorid zuge-mischt werden. Am unteren Ende des Rohres werden die gasförmig gebliebenen Anteile für sich abgeführt. Sie bestehen in der Hauptsache aus gesättigten Kohlenwasserstoffen und enthalten nur noch geringe Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, insbesondere Äthylen. Die gebildeten flüssigen Produkte (stündlich etwa 140 g) werden ebenfalls am unteren Ende des Rohres kontinuierlich abgezogen und zur Zerstörung des Katalysators sofort mit verdünnter Kalilauge gewaschen und anschließend mit stärkerer Kalilauge neutralisiert. Man erhält ein Öl, das noch eine Verseifungszahl von 0,338 und eine Jodzahl über 57 besitzt. Dieses läßt man bei 140 bis 150° unter einem Druck von 200 at in einer Wasserstoffatmosphäre über einen Nickelkatalysator rieseln. Man gibt dem hydrierten Öl dann 2,5% festes Atzkali zu und behandelt es mit überhitztem Wasserdampf. Hierbei gehen zunächst die leichter siedenden Fraktionen über, die als Benzine oder Dieselöle verwendet werden können, und dann die als Isolieröle geeigneten Anteile, während ein geringer Rest (weniger als 5%) in der Destillationsblase verbleibt. Die Destillatöle werden unter vermindertem Druck fraktioniert, wobei man in

einer Menge von über 51% eine Fraktion erhält, die als Isolieröl hervorragend geeignet ist und folgende Eigenschaften hat:

Flammpunkt	über 170°
spez. Gewicht (20°)	0,810
Säurezahl	0
Verseifungszahl	0
Jodzahl	0
Viscosität bei 20°	4,91° E
38°	2,09° E

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Gewinnung von als Isolieröle geeigneten Kohlenwasserstoffölen durch Polymerisation gasförmiger Olefine mittels Katalysatoren der Friedel-Craftsschen Reaktion, dadurch gekennzeichnet, daß man Gase, die mehr als 30%, vorzugsweise mehr als 40% überwiegend aus Butylenen oder Amylenen oder deren Gemischen bestehende gasförmige Olefine enthalten, in der genannten Weise polymerisiert und die erhaltenen Produkte in beliebiger Reihenfolge einer Hydrierung und einer Behandlung mit überhitztem Wasserdampf in Gegenwart von Atzalkalien unterwirft, zweckmäßig derart, daß die Hydrierung vor der Behandlung mit überhitztem Wasserdampf erfolgt.

Zur Abgrenzung des Anmeldungsgegenstandes vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht gezogen worden:

deutsche Patentschriften . . . . . Nr. 402 990, 505 265, 507 919, 524 891;  
Ind. and Eng. Chemistry, Bd. 23 (1931), S. 606;  
französische Patentschriften . . Nr. 677 973, 800 956, 44 501 (Zusatz);  
holländische Patentschrift . . . . . Nr. 36 210; 90  
britische Patentschriften . . . . . 323 805, 421 118;  
USA-Patentschrift . . . . . 1 756 154;  
Journ. Soc. Chem. Ind. Japan, Bd. 39, S. 21 B;  
Journ. Inst. Petr. Techn., Bd. 21, S. 952/958; 95  
Chemisches Zentralblatt (1936), I, S. 1760.