

Pat. Abt. Tr/Fö/Kx

R 682

Verfahren zur Durchführung der Olefinpolymerisation mittels Metallhalogeniden.

Bei der technischen Durchführung der Olefinpolymerisation, die einen großen Teil des außerordentlich gesteigerten Bedarfs an Schmierölen liefert, wird eine fast vollständige Umsetzung der in Reaktion gebrachten Olefine erhalten. Es ergaben sich jedoch bei der Durchführung der bekannten Verfahren Schwierigkeiten in der Beherrschbarkeit der Polymerisationstemperaturen, die im wesentlichen auf die wechselnde Kontaktaktivität zurückzuführen sind. Es besteht nun die Aufgabe, Öle konstanter Qualität zu erzeugen und des weiteren die Ölqualitäten den Jahreszeiten anzupassen. Die technische Erzeugung kann daher erst dann als befriedigend angesprochen werden, wenn es gelingt, die Herstellungsbedingungen ausreichend reproduzierbar zu gestalten. Bei den bisherigen Durchführungsarten wurde beispielsweise die Polymerisation unter starkem Umrühren durch einfaches Eintragen von Aluminiumchlorid in die zu polymerisierenden Olefinkohlenwasserstoffe durchgeführt oder es wurde zweistufig gearbeitet, indem die Polymerisation durch Eintragen eines in einer vorhergehenden Umsetzung aus dem Aluminiumchlorid gebildeten Kontaktöls eingeleitet wurde, worauf nach Abscheidung des Kontaktöls die Endpolymerisation durch frisch eingetragenes Aluminiumchlorid erfolgte. Bei diesen wie anderen bekannten Verfahren wird unmittelbar die gesamte Menge des der Polymerisation zu unterwerfenden Kohlenwasserstoffgemisches der Einwirkung der Kontakte ausgesetzt, so daß leicht Schwierigkeiten aus örtlicher Reaktionsbeschleunigung und anderen Ursachen zu entstehen vermögen. Dadurch wird vor allem die sich an die Polymerisation anschließende Aufarbeitung erschwert. Besonders unangenehm wirkt es sich aus, daß bei der Durchführung der bekannten Verfahren die Ausbeute an den für die jeweilige Jahreszeit benötigten Ölen ungenügend wird.

Im Nachfolgenden wird ein Verfahren beschrieben, das eine leichte Beherrschung der Polymerisationstemperatur gestattet und somit die Reproduzierbarkeit der Herstellung der jeweils gewünschten Öle sicherstellt. Nach diesem werden Olefinkohlenwasserstoffe allmählich, d.h. im Verlauf von einer bis mehreren Stunden in vorgelegtes, erwärmtes Kontaktöl eingebracht, wobei die Aktivität des Kontaktöls durch Zugabe von Metallhalogeniden,

beispielsweise Aluminiumchlorid aufrechterhalten wird. Unter Kontaktöl ist die Verbindung zu verstehen, die in früheren Umsetzungen aus den verwendeten Metallhalogeniden und den Kohlenwasserstoffen als schwere, die untere Phase der Umsetzungsmasse bildende Doppelverbindung entsteht. Dieses Kontaktöl wird auf die jeweils für die Gewinnung der erstrebten Öle günstige Temperatur vorgewärmt, worauf die auf etwa die gleiche Temperatur vorgewärmten, der Polymerisation zu unterwerfenden Kohlenwasserstoffe im langsamen Strom zugeleitet werden. Die Einleitung dauert beispielsweise 2 - 3 Stunden. Während der Zugabe wird das Metallhalogenid, beispielsweise das Aluminiumchlorid zugesetzt. Gegebenenfalls kann das Aluminiumchlorid mit dem Kontaktöl eingetragen oder aber während der Zugabe der Kohlenwasserstoffe auf einmal in das Umsetzungsgefäß eingeführt werden. Nach Zugabe der Kohlenwasserstoffe kann die Erwärmung noch weitergeführt werden.

Besonders bewährt sich das Verfahren bei der Herstellung sehr niedrigviskoser Öle. Hierbei werden hohe Temperaturen, beispielsweise 100° , für die Umsetzung gewählt und gleichzeitig, bezogen auf das Einsatzprodukt, niedrige Aluminiumchloridmengen hinzugegeben. Die besonderen Vorteile für die technische Durchführung des Verfahrens bestehen darin, daß die günstigsten Umsetzungstemperaturen wegen der allmählichen Zugabe von Benzin und Aluminiumchlorid leicht eingehalten werden können und daß ferner bei Anwendung von hohen Temperaturen keine Schwierigkeiten aus dem Auftreten allzu hoher Drucke gegeben sind. Es gelingt auf diese Weise, die Umsetzung derart zu leiten, daß die gesamte Schmierölausbeute in niedrigviskosen Ölen besteht, während diese bei der Durchführung der bekannten Verfahren im allgemeinen nur in einer Menge von rund 15 - 25 % erhalten werden. Eine weitere Erleichterung ist darin zu sehen, daß nicht allein eine wesentliche Erhöhung der Ausbeute an den erstrebten Produkten erzielt wird, sondern auch die immer mit besonderem Arbeitsaufwand verbundene Abtrennung des erstrebten Anteils aus dem bei der Schmierölgewinnung anfallenden Produkt in Fortfall kommt.

Mit besonderem Vorteil werden als Ausgangsstoffe die sehr reinen Olefine angewandt, die durch Spaltung zweckmäßig über 150° siedender, durch die Hydrierung von Kohlenoxyd hergestellter Kohlenwasserstoffe hergestellt werden können, wobei die Spaltprozesse bei niedrigem Druck, hohen Strömungsgeschwindigkeiten und kurzen Aufenthaltsdauern gegebenenfalls unter Zugabe von Wasserdampf in der Spaltzone so geführt werden, daß ein

7023

Maximum an endständigen oder nahe dem Ende der Kohlenwasserstoffketten stehenden Doppelbindungen erzielt wird. Man kann auch mit besonderem Vorteil Kohlenwasserstoffe anwenden, die aus bestimmten geleiteten Formen der Kohlenoxyd-Hydrierung stammen, wobei die Hydrierung so durchgeführt wird, daß ein Maximum an Olefinen entsteht. Zweckmäßige Mittel hierfür sind Föhren des Synthesegases im Kreislauf, wobei ein Kreislaufverhältnis etwa 1 : 3 eingehalten wird, ein kohlenoxydreiches Gas verwendet wird und die gebildeten Reaktionsprodukte im Kreislauf abgeschieden werden. Zweckmäßige Drucke in der Synthese sind hierbei etwa 7 - 12 Atmosphären. Außer diesen genannten sehr wertvollen Ausgangsmaterialien können auch andere olefinhaltige Materialien, beispielsweise solche durch thermische oder katalytische Dehydrierung hergestellt oder solche, die durch Spaltung von Erdöl-Paraffin und ähnlichen gewonnen worden sind, verwendet werden.

Die unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Vorteile werden durch das nachstehende Beispiel erläutert, in dem die Herstellung sehr niedrigviskoser Öle geschildert ist.

Ausführungsbeispiel

In einem 4 Liter-Kolben werden 600 g mehrfach, z.B. 20 - 30 mal zur Olefinpolymerisation gebrauchtes Kontaktöl auf 100° erhitzt. Hierzu läßt man im Laufe von 2 Stunden 1200 g auf 100° erhitztes Benzin vom Siedebereich 45 - 220°, das einen Olefingehalt von 70 % hat, hinzufließen. Anschließend wurde zur Beendigung der Polymerisation noch 6 Stunden unter Köhren auf 100° erhitzt. Während des Reaktionsablaufs wurden insgesamt 30 g AlCl₃ hinzugegeben und zwar je 10 g zu Beginn der Benzinzugabe, sowie 1 1/2 und 3 Stunden darauf. Das nach Abtrennung von der Kontaktschicht und anschließender Entchlorung erhaltene Produkt ergab bei Destillation bei 5 mm bis 160° in einer Ausbeute von 59,8 % (bezogen auf das eingesetzte Olefin in einer Ausbeute von 65,4 %) ein Öl mit 4,6° E bei 50°, einem Flammpunkt von 219° und einem Stockpunkt von -61°.

Zum Vergleich wurden 1200 g Benzin der gleichen Zusammensetzung mit 600 g mehrfach gebrauchtem Kontaktöl unter sofortiger Zugabe von 30 g AlCl₃ bei gewöhnlicher Temperatur zusammengegeben, worauf 1 Stunde bei 40°, 2 Stunden bei 60°, 4 Stunden bei 80° und 7 Stunden bei 100°, also insgesamt 14 Stunden unter stufen

weiser Temperaturerhöhung gefahren wird. Nach gleicher vorbereitender Behandlung des Polymerisationsgemisches wie zuvor wurde bei der Destillation bei 5 mm bis 200° eine Ölausbeute von 60 % erhalten. Dieses Produkt enthielt 24 % eines Öls von etwa 4,6° E bei 50°, einem Flammpunkt von 235° und einem Stockpunkt von -57°. Die Ausbeute an niedrigviskosem Öl betrug, bezogen auf eingesetztes Benzin, ca. 13,5 %.

Demnach beträgt die Ausbeutesteigerung, die durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber der Darstellung von dünnflüssigen Schmierölen bei anfangs schwach erhöhter Temperatur und stufenweiser Temperatursteigerung erreicht wird, mehr als 300 %.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Durchführung der Polymerisation von Olefinkohlenwasserstoffen mit Metallhalogenide enthaltenden Stoffen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Olefinkohlenwasserstoffe allmählich, d.h. im Verlauf von einer bis mehreren Stunden, in vorgelegtes, erwärmtes Kontaktöl eingebracht werden, wobei die Aktivität des Kontaktöls durch Zugabe von Metallhalogeniden, beispielsweise Aluminiumchlorid, aufrechterhalten wird und nach Zugabe der Kohlenwasserstoffe die Erwärmung noch weitergeführt werden kann.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Zugabe des Aluminiumchlorids kontinuierlich oder fast kontinuierlich in kleinen Teilmengen während der Zugabe der Olefinkohlenwasserstoffe erfolgt.

⁻²
3.) Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß als Kontaktöl die Metallhalogeniddoppelverbindung aus den vorhergehenden Umsetzungen genommen wird, wobei soviel Doppelverbindung nach jeder Umsetzung abgezapft wird, daß die Menge bezogen auf den jeweiligen Einsatz konstant bleibt.

4.) Verfahren nach Anspruch 1,³ d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß zur Herstellung sehr niedrigviskoser Öle bei hoher Umsetzungstemperatur, kleiner Aluminiumchloridmenge und verhältnismäßig großer Menge Kontaktöl gearbeitet wird.